

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный журнал
Выходит 6 раз в год

Том 25, № 3, 2025

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, член-корреспондент РАН (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, член-корреспондент РАН (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, 2025

SORBTSIONNYE I KHROMATOGRAFICHESKIE PROTSESSY (SORPTION AND CHROMATOGRAPHY PROCESSES)

Scientific journal
Published 6 times per year

Volume 25, No 3, 2025

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.sorbchrom.vsu.ru>

EDITOR-IN-CHIEF:

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

DEPUY-EDITORS-IN-CHIEF:

A.K. Buryak, corresponding member of the RAS
(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')
(IPEC RAS, Moscow)

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, corresponding member of the RAS
(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 Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy
must be cited

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



© Voronezh State University, 2025

СОРБЦИОННЫЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

2025, Том 25, № 3



Выходит 6 раз в год

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Колонка главного редактора	270-276	Editor's column
Шапошник А.В., Москалев П.В., Арефьева О.А., Звягин А.А., Дьяконова О.В., Васильев А.А. Селективное определение водорода при температурной модуляции полупроводникового сенсора	277-286	Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Arefieva O.A., Zviagin A.A., Dyakonova O.V., Vasiliev A.A. Selective determination of hydrogen by temperature modulation of a semiconductor sensor
Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. Лазерно-интерферометрическое изуче- ние механизма переноса фенилаланина через гетерогенные мембраны Ralex СМН с разным содержанием катионо- обменной смолы при сверхпределных токовых режимах	287-304	Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M. Laser-interferometric study of the mech- anism of phenylalanine transfer through heterogeneous Ralex CMH membranes with different content of cation exchange resin in the overlimiting current modes
Бутырская Е.В., Пащенко А.А. Интерпретация изотерм адсорбции CO ₂ на металлоорганических каркасах Cu ₃ (BTC) ₂ , MOF-2 и MOF-74	305-315	Butyrskaya E.V., Pashenko A.A. Interpretation of CO ₂ adsorption isotherms on metal-organic frameworks Cu ₃ (BTC) ₂ , MOF-2 and MOF-74
Козадерова О.А., Синяева Л.А., Хухаркина Я.С. Контактно-разностный метод измере- ния электропроводности в оценке транспортных характеристик гетеро- генных ионообменных мембран раз- ного срока службы в промышленном электродиализаторе	316-327	Kozaderova O.A., Sinyaeva L.A., Khukharkina Ya.S. Contact-difference method for measur- ing electrical conductivity in determina- tion of the transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes of different service life in an industrial electrodialyzer
Шкирская С.А., Кардаш М.М., Терин Д.В., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Тихонова Е.С. Влияние ультрадисперсных добавок на стадии синтеза ионообменной матрицы при получении катионо- и анионооб- менных волокнистых мембран Поликон на их структуру и свойства	328-341	Shkirskaya S.A., Kardash M.M., Terin D.V., Kononenko N.A., Falina I.V., Tihonova E.S. The influence of ultradispersed additives in the process of synthesis of ion-exchange matrix in the production of cation- and an- ion-exchange fibrous Polikon membranes on their structure and properties
Пономарь М.А., Сарапулова В.В., Гуляева В.В., Письменская Н.Д. Специфические взаимодействия оксо- анионов хрома(VI) с анионообменными мембранами и их влияние на поведение мембран в растворах бихромата калия	342-362	Ponomar M.A., Sarapulova V.V., Guliaeva V.V., Pismenskaya N.D. Specific interactions of chromium (VI) oxoanions with anion-exchange membranes and their influence on the behavior of mem- branes in potassium dichromate solutions

**Клевцова А.В., Коржова Е.С.,
Кириченко А.С., Кириченко К.А.** Возможности генерации электрической энергии методом обратного электролиза с использованием новых российских катионообменных мембран
**Кравченко Т.А., Козадеров О.А.,
Фертикова Т.Е., Головин И.А.,
Мартынов А.Е.**

Диффузия и химическая реакция осаждения меди в ионообменной матрице
**Гавлина О.Т., Карпук Е.А.,
Иванов В.А., Сафронова Т.В.**

Гидролиз пиродифосфорной кислоты в процессе ее ионообменного получения
**Нифталиев С.И., Кузнецова И.В.,
Лыгина Л.В., Синельников А.А.,
Брындина Л.В., Пухова А.А.,
Кривошейцева Е.А.**

Кислотно-основные свойства алюмооксидного носителя, модифицированного ионами европия и платины, для получения трехмаршрутных катализаторов
Хабаров В.Б., Панина Л.И.

Новые термостойкие пористые полимерные сорбенты – полинафтаиленбензимидазолы для газохроматографического разделения и концентрирования летучих веществ

**Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф.,
Ищенко У.С., Шкутина И.В.,
Крысанова Т.А., Сычев А.М.**

Кинетические и термодинамические параметры сорбции стероидного сапонина *Tribulus Terrestris* на природном биополимере – хитозане

**Гам Фам Тхи, Зяблов А.Н.,
Линь Као Ньят, Тьен Нгуен Ань**

Сорбция антибиотиков цефалоспоринового ряда молекулярно-импринтированными полимерами

**Вандышев Д.Ю.,
Смольяникова М.Ю.,
Мангушева Д.А., Леденёва И.В.,
Шихалиев Х.С.**

Хромато-масс-спектрометрическое исследование маршрута реакции 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола с 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом

363-372

**Klevtsova A.V., Korzhova E.S.,
Kirichenko A.S., Kirichenko K.A.** Possibilities of electricity generation by reverse electrodialysis using novel Russian cation exchange membranes

373-388

**Kravchenko T.A., Kozaderov O.A.,
Fertikova T.E., Golovin I.A.,
Martynov A.E.**

Diffusion and chemical reaction of copper deposition in an ion-exchange matrix
**Gavlina O.T., Karpyuk E.A.,
Ivanov V.A., Safronova T.V.**

389-398

Hydrolysis of pyrophosphoric acid in the process of its ion exchange production
**Niftaliev S.I., Kuznetsova I.V.,
Lygina L.V., Sinelnikov A.A.,
Bryndina L.V., Pukhova A.A.,
Krivosheitseva E.A.**

399-408

Acid-base properties of alumina-oxide support modified with europium and platinum ions for preparation of three-route catalysts

409-424

Khabarov V.B., Panina L.I. New heat-resistant porous polymer sorbents – polynaphthalenebenzimidazoles for gas chromatographic separation and concentration of volatile substances

425-435

**Mironenko N.V., Selemenov V.F.,
Ishchenko U.S., Shkutina I.V.,
Krysanova T.A., Sychev A.M.**

Kinetic and thermodynamic parameters of sorption of steroid saponin *Tribulus Terrestris* on a natural biopolymer – chitosan

436-443

**Pham Thi Gam, Zyablov A.N.,
Cao Nhat Linh, Nguyen Anh Tien** Sorption of cephalosporin antibiotics by molecularly imprinted polymers

444-452

**Vandyshev D.Yu.,
Smolyanikova M.Yu.,
Mangusheva D.A., Ledenyova I.V.,
Shikhaliev Kh.S.**

Chromato-graphic-mass spectrometric study of the reaction of 1,2-diamino-4,5-diphenylimidazole with aromatic aldehydes and cyclohexane-1,3-diones

Колонка редактора

Данный номер журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» посвящается памяти доктора химических наук, профессора, Заслуженного деятеля науки Российской Федерации, Соросовского профессора Владимир Алексеевич Шапошника. Владимир Алексеевич более 20 лет (начиная с момента основания издания) был членом редакционной коллегии, автором интересных и дискуссионных научных статей и обзоров, вдумчивым, глубоким, доброжелательным рецензентом. 22 октября 2025 года исполняется 90 лет со дня его рождения. В представляемом материале приводятся краткие сведения о жизненном пути Владимира Алексеевича, размышления и воспоминания учеников, друзей и сподвижников в области его научных исследований. В.А. Шапошник родился в г. Валуйки Белгородской области. Когда Владимиру Алексеевичу было 5 лет, началась Великая Отечественная война. Вместе со своей мамой ему пришлось в 1942 году эвакуироваться из Воронежа. Вместе с другими беженцами они прятались в полях, лесопосадках от фашистских стервятников, стрелявших из пулеметов по старикам, женщинам и детям. Владимиру Алексеевичу с мамой довелось испытать все ужасы голодных и суровых фронтовых лет.

В 1953 году В.А. Шапошник окончил среднюю школу №28 г. Воронежа с золотой медалью и поступил на химический факультет Воронежского государственного университета. Успехам в учебе для Владимира Алексеевича способствовали его спортивные увлечения. Постоянные легкоатлетические тренировки в школьные годы были продолжены им во время обучения в университете.

Из воспоминаний В.Ф. Селеменова:
«Первое мое знакомство с Владимиром

Шапошником было заочным, когда я поступил в 1957 году на химфак ВГУ и увидел среди других фотографий на стенде в Главном корпусе фото Чемпиона Воронежской области по прыжкам в длину 1955 года Шапошника Владимира Алексеевича. В сентябре 1957 года на стадионе «Труд» произошло наше очное знакомство, где на осеннем первенстве ВГУ по легкой атлетике команда химфака в составе второкурсника Анатолия Саприна, первокурсника Владимира Селеменова, пятикурсников Евгения Харьнова и Владимира Шапошника выиграла первое место в эстафете 4x100 метров».

О значимости спорта в научных достижениях В.А. Шапошника говорит его сын доктор химических наук Алексей Владимирович Шапошник: «Возможно, чтобы понять Владимира Алексеевича как учёного, стоит вспомнить о других его увлечениях, например, о занятиях лёгкой атлетикой, в которой он достиг значительных успехов. Помимо целеустремлённости, как известно, для успеха в соревнованиях требуется и спортивный азарт, который дает энергию и силы. Думаю, что такой азарт присутствовал и в научной работе Владимира Алексеевича, который стремился к новому знанию со страстью настоящего спортсмена. Полагаю, главными чертами характера отца являлись его увлеченность и эмоциональность. Невозможно представить, чтобы он занимался каким-то делом вполсилы, небрежно, не вкладывая душу. Его увлечённость помогала ему добиваться успехов и привлекала учеников. Даже если ему было трудно решить какую-то задачу, Владимир Алексеевич никогда не отступал».

После окончания обучения в ВГУ Владимир Алексеевич по распределению работал в должности инженера на химкомбинате г. Данкова Липецкой области (в



настоящее время «Силан»). Несмотря на экстремально трудные условия жизни и на небезопасную работу в цехах предприятия, Владимир Алексеевич вспоминал годы своей трудовой деятельности с благодарностью. По его словам, в Данкове он научился работать с полной отдачей.

В 1962 году В. Шапошник поступил в аспирантуру кафедры аналитической химии Воронежского технологического института (в настоящее время Воронежский государственный университет инженерных технологий – ВГУИТ). В 1966 году защитил кандидатскую диссертацию на тему: «Электродиализ малорастворимых электролитов» и работал ассистентом, а затем доцентом кафедры аналитической химии до 1979 года. Основные исследования Владимира Алексеевича за этот период относятся к области мембранной электрохимии и электромембранной технологии. Наиболее значимым в научном и практическом аспекте стал разработанный В.А. Шапошником (совместно с А.К. Решетниковой) электромембранный метод получения высокоомной воды. Предложен и разработан (совместно с Н.И. Исаевым) разностно-контактный метод измерения электропроводности мембран.

В 1979 году В. Шапошник избран заведующим кафедрой органической и физической химии Воронежского сельскохозяйственного института, проработал в этой должности до 1983 года. В 1982 году он защитил докторскую диссертацию на тему: «Кинетика электроионитных процессов» в диссертационном совете Ленинградского госуниверситета. С 1983 года по 2023 год В.А. Шапошник работал в Воронежском государственном университете, где с 1988 по 1998 годы был заведующим кафедрой аналитической химии. Эти годы работы в ВГУ были для него в творческом плане и научном поиске наиболее продуктивными. Совместно с О.В. Григорчук построены и экспериментально подтверждены математические модели электродиализа с ионообмен-

ными мембранами и турбулизаторами потока.

Пионерскими научно-исследовательскими работами Владимира Алексеевича и Т.В. Елисеевой стали исследования по электродиализу амфолитов, способных находиться в растворе в виде катионов, биполярных ионов и анионов. Ими впервые обнаружены и нашли объяснение нелинейные явления переноса аминокислот через ионоселективные мембраны (барьерный эффект и стимулированный транспорт биполярных ионов).

Из воспоминаний проф., д.х.н. Е.В. Бутырской: «В жизни Владимира Алексеевича наука всегда стояла на первом месте. Для него был характерен постоянный поиск принципиально новых научных тем, основанный на философском осмыслении химического знания. Основные работы относятся к области мембранной электрохимии. Им разработаны математические модели электродиализа с ионообменными мембранами. Описаны нелинейные явления переноса ионов при электродиализе амфолитов: барьерный и циркуляционный эффекты; автоколебательные явления в электромембранных системах. Обратив внимание на факт близости энергии активации самодиффузии воды, вязкого течения H_2O и энергии активации ионного транспорта для однозарядных противоионов к значению энергии водородной связи в жидкой воде, Владимир Алексеевич выдвинул гипотезу об определяющей роли Н-связи в транспортных процессах однозарядных противоионов в ионообменниках. На основе этого родилось новое направление исследований, где была подтверждена первоначальная гипотеза и введены новые представления об элементарном акте транспорта ионов в ионообменниках, основанные на определяющей роли процесса переноса водородной связи между молекулами гидратной воды противоионов».

Воспоминания проф., д.х.н. В.И. Васильевой о Владимире Алексеевиче свя-

заны, прежде всего, с разработкой и внедрением в практику нового метода многочастотной лазерной интерферометрии для измерения диффузионных пограничных слоев жидкости и визуализации явлений переноса в ионообменных системах. В.И. Васильева считает, что ей очень повезло в период выбора основного направления научной деятельности встретить такую яркую, целеустремленную и харизматичную личность, как профессор В.А. Шапошник. «Эта встреча стала по настоящему знаковой для меня», – говорит Вера Ивановна. «Прошло уже более тридцати пяти лет, а я до сих пор с замиранием сердца не устаю любоваться загадочным видом красивейших интерференционных картин, раскрывающих секреты скрытых явлений, происходящих в мембранных системах. Как настоящий ученый, Владимир Алексеевич предвидел перспективы развития этого научного направления и по прошествии многих лет можно оценить дальновидность принятых им решений.

В настоящее время кафедра аналитической химии ВГУ является единственным в России научным центром, специализирующимся по визуализации явлений переноса ионов в мембранных системах методом лазерной интерферометрии. По данной тематике учениками и последователями основоположника работ в данной области профессора В. А. Шапошника защищено 4 докторских и 13 кандидатских диссертаций».

Владимир Алексеевич оставил неизгладимый след в формировании профессионального потенциала и активной жизненной позиции своих учеников. Для него всегда были характерны глубина анализа информации, грамотность в ведении научной дискуссии. Владимир Алексеевич не только насыщал своих последователей в науке новой информацией, но также учил их правильно понимать себя в окружающем мире и окружающий мир вокруг себя. В.И. Васильева уверена в следующем: «Меня он научил двум очень

важным вещам. Первое – не преувеличивать свою значимость в жизни других людей. Второе – при обострении обстоятельств в любых плоскостях научной и социальной жизни мобилизовать себя на борьбу с неприятностями, начиная с таких мелочей, как внешний вид. Очень благодарна своему учителю за это».

Владимир Алексеевич имел широкий кругозор в области художественной литературы и музыки. В молодости сам учился играть на скрипке и фортепиано. Всю свою жизнь посещал концерты исполнителей, приезжающих в Воронеж. Особенно он любил произведения В.А. Моцарта, хорошо знал его биографию.

Наряду с современными научными исследованиями в области химии, Владимир Алексеевич интересовался историей химии, философскими проблемами естествознания. Он внёс существенный вклад в увековечение памяти основателя хроматографии Михаила Семёновича Цвета, продолжив вместе с другими сотрудниками кафедры аналитической химии ВГУ научный поиск информации о жизни М.С. Цвета в Воронеже, начатый в 50-е годы профессором Валентином Пименовичем Мелешко.

Владимир Алексеевич всегда поощрял самостоятельность своих учеников в научном поиске, не опекая их чрезмерно. Он на собственном примере учил Е.В. Бутырскую, В.И. Васильеву, Т.В. Елисееву, О.А. Козадёрову, А.В. Шапошника и других не только творческому подходу в науке, но и научной этике, трудолюбию, ответственности и уважительному отношению к окружающим. Полагаем, что ученики и последователи Владимира Алексеевича Шапошника внесут весомый вклад в дальнейшее развитие мембранной электрохимии, мембранных методов разделения веществ, способов выделения и анализа физиологически активных веществ.

Владимир Алексеевич Шапошник – ученый и человек

В.В. Никоненко

Владимир Алексеевич Шапошник оставил о себе память как о неординарном и интересном человеке. Для меня он олицетворял классического интеллигента – сдержанного, эрудированного, остроумного. Владимир Алексеевич оставил значительное наследие в мембранной науке. Наверное, наиболее значимым является его вклад в развитие метода лазерной интерферометрии, позволяющей визуализировать концентрационные профили и поле скоростей в растворе, протекающем в межмембранном пространстве электродиализатора. Этот метод позволил Владимиру Алексеевичу и его ученикам впервые визуализировать колебания концентрационного профиля в интенсивных токовых режимах и открыть состояние гидродинамической неустойчивости раствора при электродиализе. Картина колебаний профиля, сначала едва заметных с ростом тока, а затем все более и более энергичных с постоянно растущей амплитудой и переходом в полный хаос, не оставляет равнодушным ни одного человека, однажды ее увидевшего. Если кто-то ранее и сомневался в существовании индуцированной током конвекции, сомнения уходят после созерцания интерферометрической визуализации концентрационного профиля в канале электродиализатора. Важно отметить, что публикации Владимира Алексеевича и его сотрудников (в первую очередь Веры Ивановны Васильевой) об интерферометрическом исследовании гидродинамической неустойчивости электромембранных процессов появились уже в 1995 году [1], задолго до известной публикации С.М. Рубинштейна, М. Весслинга и соавторов [2], в которой авторы описали визуализацию предсказанной ранее неустойчивости сверхпредельного переноса ионов, вызванной появлением микрокон-

вективных вихрей. Дальнейшие исследования позволили получить более полную информацию о толщине диффузионного слоя, его зависимости от электрического режима [3, 4] и других параметрах концентрационной поляризации [4, 5].

Другой задачей, важной для практики электродиализа, Владимир Алексеевич видел исследование конкурентного переноса, разделения и концентрирования отдельных ионных компонентов раствора [6-8]. Особое место в этой задаче занимает выделение аминокислот и других амфолитов [8-9]. В данной области были обобщены представления об «облегченном» переносе (facilitated transport) ионов. Совместно с Татьяной Викторовной Елисеевой и другими сотрудниками были открыты барьерный эффект [9] и «облегченная» электромиграция (assisted electromigration) [10]. Более глубокое понимание этих явлений позволило добиться эффективного выделения [11-13] различных аминокислот.

Отдельным направлением исследований являлся учет диссоциации молекул воды на границе раствор/мембрана в интенсивных токовых режимах электродиализа растворов электролитов. Экспериментальные исследования и расчеты кинетических параметров, в том числе для случая аминокислот, выполнены совместно с Ольгой Анатольевной Козадеровой [14-16].

Важно подчеркнуть, что Владимир Алексеевич значительное внимание уделял математическому моделированию свойств ионообменных мембран и процессов с их участием. В совместных работах с Бутырской Еленой Васильевной использована *ab initio* квантово-механическая модель для расчета энергии связей во фрагменте структуры сульфокатионитовой мембраны. Найдена энергия, тре-

буемая для отрыва противоиона от фиксированного иона с учетом водородной связи между молекулами гидратной воды противоиона [17]. Проведенное авторами сравнение расчетных и экспериментальных значений сдвигов частот валентных колебаний сульфогруппы, вызванных полем катиона, позволило заключить, что ионная пара в рассматриваемой системе находится в диссоциированном состоянии [18]. Интересные модели были разработаны и многочисленные расчеты были проведены совместно с Ольгой Викторовной Григорчук, Виталием Аркадьевичем Кузьминых и Евгением Николаевичем Коржовым [19-21]. Двумерные конвективно-диффузионные модели, учитывающие наличие инертного [19] или ион-проводящего [20] спейсера, были использованы для расчета полей скоростей и концентраций, а также распределения плотности тока по длине мембранного канала. Сравнение с экспериментальными результатами, полученными с помощью лазерной интерферометрии, показало хорошее количественное согласие. Хорошее согласие было установлено также с аналогичными характеристиками, рассчитанными с помощью аналитической модели для условий ламинарного течения раствора в отсутствии спейсера [21]. Показано, что наличие ион-проводящего спейсера позволяет существенно снизить сопротивление мембранного канала и увеличить скорость массопереноса при заданном скачке потенциала [20].

Область интересов Владимира Алексеевича была необыкновенно широка. Кроме мембран и аналитической химии, он интересовался также историей и философией. Свои рейды в глубь истории Владимир Алексеевич не отделял от текущих научных интересов. История электролиза, опубликованная совместно с Кесоре К. [22], процитирована более 100 раз. Значительный интерес привлекло описание истории ионного обмена [23]. В недавнем обзоре по водородной энергетике [24] большое внимание уделено

Анри Девилю - пионеру водородной энергетики. Во всех своих работах по истории науки Владимир Алексеевич особо выделял роль российских и советских ученых. Описаны значимые страницы жизни и деятельности создателя хроматографического метода анализа М.С. Цвета [25, 26]. Обоснован приоритет В.А. Кистяковского в открытии явления гидратации ионов. Проанализированы основные результаты научных исследований выдающихся современных ученых - академиков Ю.А. Золотова и Б.Ф. Мясоедова, основателя мембранной электрохимии Н.П. Гнусина и других ученых.

Велик был также интерес Владимира Алексеевича к философии. Он опубликовал статью о философии Гегеля в специализированном журнале [27], издал книгу «Философские проблемы химии» – учебное пособие для аспирантов и магистрантов [28].

Разносторонняя эрудиция позволяла Владимиру Алексеевичу находить точные метафоры и аналогии между отдельными личностями и известными литературными и реальными персонажами. Николая Петровича Гнусина он сравнивал с «универсальным» ученым Н.В. Тимофеевым-Ресовским, описанным Д. Граниным в романе «Зубр».

В последние годы Владимир Алексеевич публиковал уже немного, по 1 – 2 статьи в год, отдавая свое время только наиболее интересным для него темам. Замечательно, однако, что кривая числа ссылок в год на его работы в базе Scopus неуклонно поднимается вверх! Это говорит о том, что научное наследие Владимира Алексеевича является современным. Память о нем будет жить благодаря его идеям, которые продолжают быть востребованными, трудам, ставшим классическими, и ученикам, развивающим его подходы в науке.

References

1. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslov D.B., Concentration fields of solu-



- tions under electrodialysis with ion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 1995; 101 (1-2): 23-30. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(94\)00270-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(94)00270-9)
2. Rubinstein S.M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammer-tink R.G., Mugele F.F., Wessling M., Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability, *Physical review letters*, 2008; 101(23): 236101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.236101>.
3. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V., Diffusion boundary layers during electrodialysis, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006; 42 (11): 1202-1207. <https://doi.org/10.1134/S1023193506110061>
4. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Reshetnikova E.V., Concentration polarization of ion-exchange membranes in electrodialysis: An interferometric study, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000; 36 (7): 773-777. <https://doi.org/10.1007/BF02757679>.
5. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Petrunya I.P., The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry, *Desalination*, 2006; 192 (1-3): 408-414. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.06.055>.
6. Kesore K., Janowski F., Shaposhnik V.A., Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water, *Journal of Membrane Science*, 1997; 127 (1): 17-24. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00282-7).
7. Badessa T., Shaposhnik V., The electrodialysis of electrolyte solutions of multi-charged cations, *Journal of Membrane Science*, 2016; 498: 86-93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.017>.
8. Elisseeva T.V., Shaposhnik V.A., Lushchik I.G., Demineralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes, *Desalination*, 2002; 149 (1-3): 405-409. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00763-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00763-4).
9. Shaposhnik V.A., Elisseeva T.V., Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes, *Journal of Membrane Science*, 1999; 161 (1-2): 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00114-3).
10. Shaposhnik V.A., Elisseeva T.V., Tekuchev A.Yu., Lushchik I.G., Assisted electromigration of bipolar ions through ion-selective membranes in glycine solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001; 37 (2): 170-175. <https://doi.org/10.1023/A:1009083925453>.
11. Elisseeva T.V., Shaposhnik V.A., Effects of circulation and facilitated electromigration of amino acids in electrodialysis with ion-exchange membranes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2000; 36 (1): 64-67. <https://doi.org/10.1007/BF02757798>.
12. Elisseeva T.V., Krisilova E.V., Shaposhnik V.A., Recovery and Concentration of basic amino acids by electrodialysis with bipolar membranes, *Desalination & Water Treatment*, 2010; 14 (1-3): 196-200. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1028>.
13. Elisseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E., Transport of basic amino acids through the ion-exchange membranes and their recovery by electrodialysis, *Desalination*, 2009; 241 (1-3): 86-90. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.030>
14. Shaposhnik V.A., Kastyuchik A.S., Kozaderova O.A., Irreversible dissociation of water molecules on the ion-exchange membrane-electrolyte solution interface in electrodialysis, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008; 44 (9): 1073-1077. <https://doi.org/10.1134/S1023193508090139>
15. Shaposhnik V.A., Kozaderova O.A., Transport of hydrogen and hydroxyl ions through ion-exchange membranes under overlimiting current densities, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012; 48 (8): 791-796. <https://doi.org/10.1134/S1023193512070099>
16. Kozaderova O.A., Shaposhnik V.A., Kinetic parameters of ion-exchange membrane in amino acid solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004; 40 (7): 698-703. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035251.04661.f7>

17. Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V., Computer simulation of cation-exchange membrane structure: An elementary act of hydrated ion transport, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2004; 40 (7): 767-770. <https://doi.org/10.1023/B:RUEL.0000035263.28700.ce>
18. Butyrskaya E.V., Shaposhnik V.A., Butyrskii A.M., Merkulova Yu.D., Rozhkova A.G., Karpov S.I., Interpretation of hypsochromic and bathochromic shifts of vibrational frequencies of a cation exchanger, *Journal of Analytical Chemistry*, 2007; 62 (10): 930-934. <https://doi.org/10.1134/S106193480710005X>
19. Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Mathematical model of electrodialysis with ion-exchange membranes and inert spacers, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010; 46 (10): 1182-1188. <https://doi.org/10.1134/S1023193510100149>
20. Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Korzhov E.N., Vasil'eva V.I., Klimov V.Ya., The effect of ion-conducting spacers on mass transfer - Numerical analysis and concentration field visualization by means of laser interferometry, *Journal of Membrane Science*, 1998; 139 (1): 85-96. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00247-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00247-0)
21. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I., Analytical model of laminar flow electrodialysis with ion-exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 1997; 133 (1): 27-37. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00063-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00063-X)
22. Shaposhnik V.A., Kesore K., An early history of electrodialysis with permselective membranes, *Journal of Membrane Science*, 1997; 136 (1-2): 35-39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00149-X)
23. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Veli istorii nauki (k 170-letiju otkrytiya ionnogo obmena i 130-letiju jelektrodializa), *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2020; 20 (2): 305-314. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2786>
24. Shaposhnik V.A., Perspektivy membrannogo kataliza v vodorodnoj jenergetike. Miniobzor of Condensed Matter and Interphases. 2024; Vol. 26 (1): 37-44. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11807>
25. Shaposhnik V.A., 150 let zhizni sozdatelja hromatografii M.S. Cveta, Kinetika i dinamika sorbcionnyh processov, Sbornik trudov Devjatogo vsrossijskogo simpoziuma i shkoly-konferencii molodyh uchenyh, priurochennogo k 150-letiju so dnja rozhdenija M.S. Cveta, Moscow, 2022, p. 19-20.
26. Shaposhnik V.A., M.S. Cvet: ot rozhdenija do priznaniya, *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*, 2022; 22 (4): 357-364. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10562>.
27. Shaposhnik V.A., Gegel' i sovremenost' (k 250-letiju rozhdenija filosofa) of *Proceedings of Voronezh State University. Series: Philosophy*, 2021; 1 (39): 89-103.
28. Shaposhnik V.A., Filosofskie problemy himii, *Uchebnoe posobie dlja aspirantov i magistrantov himicheskogo fakul'teta*, Voronezh, 2011.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 541.183

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13028

Селективное определение водорода при температурной модуляции полупроводникового сенсора

Алексей Владимирович Шапошник^{1✉}, Павел Валентинович Москалев²,
Олеся Анатольевна Арефьева³, Алексей Алексеевич Звягин¹,
Ольга Вячеславовна Дьяконова¹, Алексей Андреевич Васильев⁴

¹Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж, Россия, a.v.shaposhnik@gmail.com ✉

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Москва, Россия

³Научно-производственное объединение «Прибор», Санкт-Петербург, Россия

⁴Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия

Аннотация. Существуют практические задачи селективного определения водорода с помощью компактных недорогих сенсорных анализаторов, способных работать длительное время в автономном режиме в труднодоступных местах. Однако высокоселективные сенсоры водорода в настоящее время отсутствуют, а приборы типа «электронный нос», позволяющие проводить качественный и количественный анализ с помощью набора нескольких малоселективных сенсоров, потребляют достаточно много электроэнергии и нуждаются в использовании компьютера для обработки данных. Задача селективного определения может быть решена с помощью единичного сенсора, который в стационарном режиме является малоселективным, но при температурной модуляции позволяет газам-аналитам проявить свою индивидуальность.

Переход от стационарного режима к температурной модуляции приводит к превращению сенсорного отклика из скалярной величины в векторную. Для обработки массивов векторных данных успешно используют такие методы, такие, например, РСА (метод главных компонент) или MLP (многослойный персептрон), однако для реализации этих методов требуются достаточно производительные микропроцессоры. Между тем, для создания недорогих компактных газоанализаторов используются менее производительные, но более энергоэффективные микроконтроллеры. Таким образом, возникает задача создания простого алгоритма обработки векторных данных, который может быть реализован в стандартном микроконтроллере, имеющем ограниченные вычислительные возможности.

В работе были получены экспериментальные данные по температурной модуляции полупроводникового газового сенсора на основе SnO_2 с добавкой 3% палладия в виде PdO в среде водорода различных концентраций, а также в других газовых средах. Все данные были разделены на две группы – из первой была составлена обучающая выборка, а вторая группа была оставлена для тестов. Концентрации газов в двух выборках не совпадали – это было сделано для того, чтобы усложнить задачу селективного анализа.

Разработанный нами алгоритм позволил без ошибок решить задачу селективного определения газов – все тестовые эксперименты дали верные ответы на вопросы качественного анализа.

Ключевые слова: водород, полупроводниковый сенсор, селективный анализ, температурная модуляция.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № FSFS-2024-0007).

Для цитирования: Шапошник А.В., Москалев П.В., Арефьева О.А., Звягин А.А., Дьяконова О.В., Васильев А.А. Селективное определение водорода при температурной модуляции полупроводникового сенсора // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 277-286. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13028>

Original article

Selective determination of hydrogen by temperature modulation of a semiconductor sensor

Alexey V. Shaposhnik¹✉, Pavel V. Moskalev², Olesya A. Arefieva³, Alexey A. Zviagin¹, Olga V. Dyakonova¹, Alexey A. Vasiliev⁴

¹Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, a.v.shaposhnik@gmail.com✉

²Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, Russian Federation

³Scientific and Production Association "Pribor", St. Petersburg, Russian Federation

⁴Dubna State University, Dubna, Russian Federation

Abstract. There are practical tasks for the selective determination of hydrogen using compact, inexpensive sensor analyzers capable of operating offline for a long time in hard-to-reach places. However, there are currently no highly selective hydrogen sensors, and electronic nose devices that allow for qualitative and quantitative analysis using a set of several low-selective sensors consume a lot of electricity and require the use of a computer for data processing. The task of selective detection can be solved using a single sensor, which is low-selective in stationary mode, but with temperature modulation allows the gas analytes to show their individuality.

The transition from stationary mode to temperature modulation leads to the transformation of the sensory response from a scalar value to a vector one. Methods such as PCA (principal component analysis) or MLP (multilayer perceptron) are successfully used to process arrays of vector data, but their implementation requires fairly powerful microprocessors. Meanwhile, to create inexpensive compact gas analyzers, it is more rational to use less productive but more energy-efficient microcontrollers. Thus, the task arises of creating a simple algorithm for processing vector data that can be implemented in a standard microcontroller with limited computing capabilities.

In this paper, experimental data were obtained on the temperature modulation of a semiconductor gas sensor based on SnO₂ with the addition of 3% palladium in the form of PdO in a hydrogen medium of various concentrations, as well as in other gaseous media. All the data was divided into two groups – a training sample was compiled from the first group, and the second group was reserved for tests. The concentrations of gases in the two samples did not match – this was done in order to complicate the task of selective analysis.

The algorithm we developed made it possible to solve the problem of selective gas detection without errors – all test experiments gave correct answers to the questions of qualitative analysis.

Keywords hydrogen, semiconductor sensor, selective analysis, temperature modulation.

Acknowledgments: the work was carried out with the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. FSFS-2024-0007).

For citation: Shaposhnik A.V., Moskalev P.V., Arefieva O.A., Zviagin A.A., Dyakonova O.V., Vasiliev A.A. Selective determination of hydrogen by temperature modulation of a semiconductor sensor. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 277-286. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13028>

Введение

Одной из проблем водородной энергетики является взрывоопасный характер смеси водорода с кислородом, поэтому требуются устройства, способные искать возможные утечки и контролировать состав атмосферы [1]. Для непрерывного определения водорода в воздухе могут быть использованы сенсоры разных типов, но только полупроводниковые металлоксидные сенсоры могут обеспечить достаточно высокую чувствительность

анализа. Кроме того, в отличие от электрохимических сенсоров, они не нуждаются в регенерации реагента.

В настоящее время для создания полупроводниковых сенсоров нового поколения разрабатываются новые методы синтеза металлоксидных материалов, обладающих повышенной хемосорбционной активностью [2-5], однако для решения практических задач чаще всего используется золь-гель синтез. Наиболее распространенным сенсорным материалом продолжает оставаться SnO₂. Сенсоры на его

основе с добавками палладия широко используются в коммерческих целях и являются объектами дальнейших научных исследований [6-10].

Для селективного определения водорода полупроводниковыми сенсорами может быть использована его аномально высокая диффузионная проницаемость, способность проникать сквозь мембранные покрытия [11-15], а также модуляция потенциального барьера в гетеропереходах [16].

Повышение селективности определения водорода может быть также достигнуто за счет применения температурной модуляции сенсора [17-18], позволяющей в значительной степени разделить процессы хемосорбции водорода и его химического взаимодействия с хемосорбированным кислородом.

Переход от стационарного температурного режима к импульсному нагреву в некоторых случаях позволяет повысить отклик сенсора в 100 раз и больше [19-20].

В большинстве работ по термической модуляции использовалось синусоидальное изменение температуры сенсора [21-24] или пилообразное изменение [25]. Однако резкий импульсный режим нагрева имеет ряд преимуществ. Первым из них является меньший расход энергии. Второе преимущество заключается в возможности резкой активации катализатора в тот момент, когда газ еще не успел десорбироваться с поверхности – это способствует увеличению чувствительности. В некоторых случаях сенсорный отклик может возрасти на два порядка и больше по сравнению со стационарным температурным режимом [19-20]. Кроме того, импульсный температурный режим позволяет в некоторых случаях получить дополнительные экстремумы на зависимостях сопротивления от температуры, что облегчает процедуру селективного анализа [17]. В некоторых работах использовался механизм обратной связи – температурный режим сенсора изменялся в

ходе эксперимента [26-27]. Температурная модуляция может сочетаться с модуляцией УФ-излучения [28].

Каждый измерительный цикл в режиме температурной модуляции формирует набор данных, который имеют сходство с набором данных мультисенсорной системы – «электронного носа». Измерения, полученные одним сенсором в разные моменты времени измерительного цикла, в чем-то сходны с измерениями, полученными различными сенсорами, поэтому их можно обрабатывать теми же методами, которые получили распространения для «электронного носа» – методом главных компонент, искусственными нейронными сетями и так далее. Однако существуют и принципиальные отличия между многомерными данными, полученными одним сенсором при температурной модуляции и многомерными данными «электронного носа». Единичный сенсор формирует не разрозненный набор данных, а последовательность изменения электрической проводимости, позволяющую получить функциональную зависимость между электрическим сопротивлением и температурой сенсора (временем от начала цикла). Таким образом, открывается возможность для использования хеометрических методов, отличных от тех, которые применяются в системах типа «электронный нос» [17].

Во многих ранних работах использовалось быстрое преобразование Фурье [29-30] и быстрое вейвлет-преобразование [30]. Однако реализация данных подходов не привела к созданию селективных газоанализаторов. Во-первых, не удалось выработать четкие алгоритмы селективного анализа, которые можно было бы реализовать в приборах. Во-вторых, эти преобразования, которые легко осуществляются компьютерными процессорами, не подходят для создания компактных недорогих газоанализаторов, основанных на использовании недорогих микроконтроллеров. В данной работе для об-

работки многомерных данных был применен разработанный нами новый метод обработки многомерных данных, который сочетает высокую эффективность с простотой программной реализации.

Экспериментальная часть

Для создания газочувствительного слоя был использован золь-гель синтез. Первый этап состоял в получении высокодисперсного золя оловянной кислоты при взаимодействии ацетата олова (IV) с концентрированным раствором аммиака. В дальнейшем оловянная кислота была выделена центрифугированием и высушена при 100°C. Полученный порошок прокаливали до 600°C, в результате дегидратации он превратился в диоксид олова [17].

К нанодисперсному диоксиду олову добавляли нитрат тетраамминпалладия (+2). Полученный нанопорошок смешивали с раствором этилцеллюлозы в терпинеоле для получения пасты, которую наносили на специальную диэлектрическую подложку, содержащую платиновые электроды и платиновый нагреватель. В дальнейшем подложка с нанесенным на нее тонким слоем пасты нагревалась до температуры 750°C, в результате чего из пасты формировался газочувствительный слой, который включал 97% SnO₂ и 3% палладия (по массе) [17]. После формирования газочувствительного слоя сенсор припаивали к корпусу ТО-8.

В работе были использованы поверочные газовые смеси водорода с синтетическим воздухом, монооксида углерода с синтетическим воздухом, сероводорода с синтетическим воздухом, метана с синтетическим воздухом. Необходимые концентрации создавались смешиванием потоков поверочной газовой смеси и синтетического воздуха.

В начале каждого цикла измерений сенсор нагревался от 100 до 450°C за промежуток времени 2 секунды, а потом охлаждался от 450 до 100°C за

промежуток времени 13 секунд. Циклы измерений продолжительностью 15 секунд непрерывно повторялись.

На рисунке 1 показаны изменения электрического сопротивления сенсора при концентрации 50 ppm монооксида углерода (кривая 1), 50 ppm водорода (кривая 2) и 50 ppm сероводорода (кривая 3) на протяжении одного цикла измерений. Как следует из рисунка, каждый из газов-аналитов проявляет свою индивидуальность, у каждого характер зависимости сопротивления от времени отличается, что предоставляет возможность проведения качественного анализа.

На рисунке 2 показано изменение сопротивления сенсора на протяжении одного цикла измерений для разных концентраций водорода в воздухе. Точками на рисунке отмечен набор значений электрических сопротивлений сенсора в момент времени 5 секунд от начала цикла. На рисунке 3 показаны те же значения электрических сопротивлений по оси абсцисс, а по оси ординат – соответствующие им концентрации водорода, хотя независимыми переменными, конечно же, являются концентрации, а не соответствующие им значения электрических сопротивлений. Такая форма построения графика была выбрана для удобства последующей обработки данных. Методом наименьших квадратов были определены эмпирические коэффициенты a и b для показательной модели, связывающей наблюдаемые значения концентрации газа-аналита φ_i со значениями сопротивления сенсора R_i в различные моменты времени на протяжении цикла измерений (рис. 3):

$$\varphi_i(R_i|a,b) = aR_i^b \varepsilon_i, \text{ для } i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$
 где ε_i – отклонение наблюдаемой концентрации газа-аналита от прогнозируемой; n – объем обучающей части выборки.

Статистические оценки коэффициентов a и b по модели (1) были получены и для других наборов $\{\varphi_i(R_i)\}$ концентраций и электрических сопротивлений сенсора (рис. 2), соответствующих другим

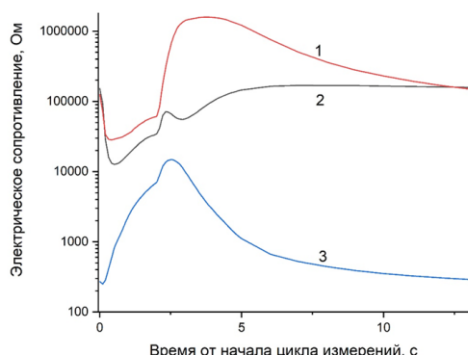


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления сенсора $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ от времени на протяжении одного измерительного цикла. Кривая 1 – 50 ppm CO, кривая 2 – 50 ppm H_2 , кривая 3 – 50 ppm H_2S .

Fig. 1. Dependence of the electrical resistance of the $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ sensor on time during one measuring cycle. Curve 1 – 50 ppm CO, curve 2 – 50 ppm H_2 , curve 3 – 50 ppm H_2S .

моментам времени, прошедшего от начала цикла измерений. В обучающую выборку вошли в общей сложности 60 наборов сопротивлений сенсора по 7 значений сопротивлений в каждом, соответствующих концентрациям водорода 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm. Таким образом, массив значений электрического сопротивления $\{R_i\}$ объемом 420 значений, была редуцирована до массива коэффициентов $\{(a, b)_i\}$ модели (1) объемом 120 значений. Такая редукция позволила не только сжать обучающую выборку в 3.5 раза, но также представить ее в виде, более удобном для последующего анализа.

Для тестирования модели были использованы данные экспериментов, не вошедшие в обучающую часть выборки. В каждом тесте использовались 60 значений сопротивления, соответствующих тем же моментам времени, что и в обучающей части выборки. Для каждого из 60 значений сопротивления сенсора R_i определялись соответствующие им

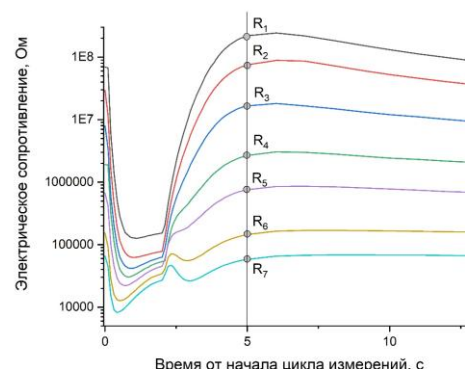


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления сенсора $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ от времени на протяжении одного измерительного цикла. Кривая 1 – 1 ppm H_2 , кривая 2 – 2 ppm H_2 , кривая 3 – 5 ppm H_2 , кривая 4 – 10 ppm H_2 , кривая 5 – 20 ppm H_2 , кривая 6 – 50 ppm H_2 , кривая 7 – 100 ppm H_2 .

Fig. 2. Dependence of the electrical resistance of the $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ sensor on time during one measuring cycle. Curve 1 – 1 ppm H_2 , curve 2 – 2 ppm H_2 , curve 3 – 5 ppm H_2 , curve 4 – 10 ppm H_2 , curve 5 – 20 ppm H_2 , curve 6 – 50 ppm H_2 , curve 7 – 100 ppm H_2 .

значения концентрации газа-аналита φ_i с помощью уравнения (1) и ранее найденных коэффициентов a и b , при этом коэффициенты и сопротивление сенсора соответствовали одинаковым моментам времени от начала цикла измерений. По найденным значениям концентрации было определено выборочное среднее значение (то есть, выполнен количественный анализ) и относительное стандартное отклонение. Процедура качественного анализа проводилась с помощью взвешивания относительного стандартного отклонения с некоторым критическим значением $s_r < s_0$. В частности, если относительное стандартное отклонение удовлетворяло неравенству $s_r < 0.5$, то принималась основная гипотеза H_0 , что анализом является водород, в противном случае принималась альтернативная гипотеза H_1 , что анализом является любой другой газ. Критическая величина относительного стандартного отклонения $s_0 = 0.5$ выбиралась из условия мини-

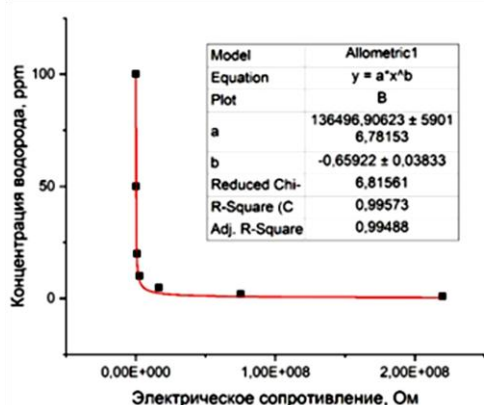


Рис. 3. Пример расчета функциональной зависимости между значениями концентрациями водорода и соответствующими значениями электрического сопротивления сенсора SnO₂-Pd, полученными в момент времени 5 секунд секунд после начала цикла измерений.

Fig. 3. An example of calculating the functional relationship between the values of hydrogen concentrations and the corresponding values of the electrical resistance of the SnO₂-Pd sensor, obtained at a time of 5 seconds seconds after the start of the measurement cycle.

мизации суммы вероятностей статистических ошибок первого и второго рода.

Как показано на рисунке 4, для всех тестов с водородом величина относительного стандартного отклонения была меньше указанного критического уровня $s_r < 0.5$, а для всех тестов с другими аналитами – наоборот $s_r \geq 0.5$. Таким образом, удалось провести качественный анализ для условно однокомпонентных смесей водорода с воздухом, не допустив ложного определения в тех случаях, когда в исследовательскую камеру поступали смеси с воздухом различных концентраций угарного газа, сероводорода, метана или этанола.

Обсуждение результатов

Использованный нами подход является одной из разновидностей мультивариантной калибровки (многомерной градуировки), которые широко применяются для количественного анализа с использованием многомерных

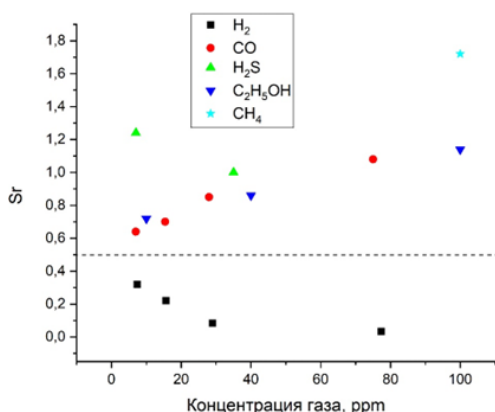


Рис. 4. Относительное стандартное отклонение s_r , полученное при обработке многомерных данных тестовых экспериментов для различных газов на основе обучающей выборки водорода.

Fig. 4. Relative standard deviation of s_r obtained by processing multidimensional data from test experiments for various gases based on a training sample of hydrogen.

данных. Однако в предложенном нами методе при обработке данных тестовых экспериментов помимо среднего значения концентрации, также находится относительное стандартное отклонение значений концентрации для этой части выборки. Как было показано, относительное стандартное отклонение будет минимально в том случае, если тестовый эксперимент был проведен для того же газа-аналита (например, водорода), для которого была построена обучающая выборка. Однако для других газов-аналитов относительно стандартное отклонение s_r будет превышать критический уровень s_0 , поскольку параметры модели (1) оценивались по обучающей части выборки для различных концентраций водорода, что и порождает большую дисперсию в оценках концентраций.

Заключение

Температурная модуляция полупроводникового сенсора открывает возможности создания газоанализатора нового

поколения – недорогого, компактного, способного проводить селективный анализ в автономном режиме в труднодоступных местах. Однако существующие методы обработки векторных данных сложны и требуют для своей реализации достаточно производительных микропроцессоров. Предложенный в данной статье метод обработки многомерных данных достаточно прост и может быть

легко реализован с помощью наиболее экономичных и энергоэффективных микроконтроллеров.

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.

Ultra-fast response and highly selectivity hydrogen gas sensor based on Pd/SnO₂ nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy* 2022; 47: 3157-3169. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.201>

7. Liewhiran, C.; Tamaekong, N.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S. Ultra-sensitive H₂⁺ sensors based on flame-spray-made Pd-loaded SnO₂⁺ sensing films. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013; 176: 893-905. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.087>

8. Qiu, T.; Zhou, S.; Ji, J.; Wu, G.; Yan, W.; Ling, M.; Liang, C. High performance H₂ sensor based on rGO-wrapped SnO₂-Pd porous hollow spheres. *Ceram. Int.* 2022; 48: 15056-15063. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.034>

9. Zhang, S.; Yin, C.; Yang, L.; Zhang, Z.; Han, Z. Sensors and Actuators B: Chemical Investigation of the H₂ sensing properties of multilayer mesoporous pure and Pd-doped SnO₂ thin film. *Sensors Actuators B. Chem.* 2019; 283: 399-406, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.051>

10. Meng, X.; Bi, M.; Gao, W. Rapid response hydrogen sensor based on Pd@Pt/SnO₂ hybrids at near-ambient temperature. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 370: 132406. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132406>

11. Weh T., Fleischer M., Meixner H. Optimization of physical filtering for selective high temperature H₂ sensors. *Sensors and Actuators B.* 2000; 68: 146-150.

12. Fleischer, M., Seth, M., Kohl, C., Meixner, H.P. A selective H₂ sensor implemented using Ga₂O₃ thin-films which are covered with a gas-filtering SiO₂ layer.

Список литературы/References

1. Fetisov V.; Davardoost H.; Mogylevets V. Technological Aspects of Methane-Hydrogen Mixture Transportation through Operating Gas Pipelines Considering Industrial and Fire Safety. *Fire* 2023; 6(10): 410. <https://doi.org/10.3390/fire6100409>

2. Cai L.; Zhu S.; Wu G.; Jiao, F.; Li W.; Wang X.; An Y.; Hu Y.; Sun J.; Dong X. et al. Highly sensitive H₂ sensor based on PdO-decorated WO₃ nanospindle p-n heterostructure. *Int. J. Hydrogen Energy* 2020; 45: 31327-31340. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.109>

3. Mineo G.; Moulaee K.; Neri G.; Mirabella S.; Bruno E. H₂ detection mechanism in chemoresistive sensor based on low-cost synthesized WO₃ nanorods. *Sensors Actuators B Chem.* 2021; 348: 130704. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130704>

4. Zhou R.; Lin X.; Xue D.; Zong F.; Zhang J.; Duan X.; Li Q.; Wang T. Sensors and Actuators B: Chemical Enhanced H₂ gas sensing properties by Pd-loaded urchin-like W₁₈O₄₉ hierarchical nanostructures. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 260: 900-907. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.01.104>

5. Kim H.; Pak Y.; Jeong, Y.; Kim W.; Kim J.; Young G. Sensors and Actuators B: Chemical Amorphous Pd-assisted H₂ detection of ZnO nanorod gas sensor with enhanced sensitivity and stability. *Sensors Actuators B. Chem.* 2018; 262: 460-468. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.025>

6. Meng, X.; Bi, M.; Xiao, Q.; Gao, W.

Sensors and Actuators B. 1996; 36: 297-302.

13. Meng X., Zhang Q., Zhang S., He Z. The Enhanced H₂ Selectivity of SnO₂ Gas Sensors with the Deposited SiO₂ Filters on Surface of the Sensors. *Sensors*. 2019;19: 2478.

14. Layer M. Hydrogen Sensing Performance of ZnO Schottky Diodes in Humid Ambient Conditions with PMMA. *Sensors*. 2020; 20: 835.

15. Yakovlev P.V., Shaposhnik A.V., Voishchev V.S., Kotov V.V., Ryabtsev S.V.. Determination of gases using polymercoated semiconductor sensors. *J. Anal. Chem.* 2002; 57(3): 276-279. <https://doi.org/10.1023/A:1014412919822>

16. Huo, L.; Yang, X.; Liu, Z.; Tian, X.; Qi, T.; Wang, X.; Yu, K.; Sun, J.; Fan, M. Sensors and Actuators B: Chemical Modulation of potential barrier heights in Co₃O₄/SnO₂ heterojunctions for highly H₂-selective sensors. *Sensors Actuators B Chem.* 2017; 244: 694-700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.061>

17. Shaposhnik, A. V.; Moskalev, P. V.; Arefieva, O.A.; Zvyagin, A.A.; Kul, O. V.; Vasiliev, A.A. Selective determination of hydrogen in a mixture with methane using a single metal oxide sensor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2024; 82: 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.379>

18. Krivetskiy, V.; Efitorov, A.; Arkhipenko, A.; Vladimirova, S.; Rumyantseva, M.; Dolenko, S.; Gaskov, A. Selective detection of individual gases and CO/H₂ mixture at low concentrations in air by single semiconductor metal oxide sensors working in dynamic temperature mode. *Sensors Actuators, B Chem.* 2018; 254: 502-513. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.07.100>

19. Shaposhnik, A.V.; Moskalev, P.V.; Zviagin, A.A.; Duykova, M.V.; Ryabtsev, S.V.; Ghareeb, D.A.A.; Vasiliev, A.A. Selective determination of hydrogen sulfide using SnO₂-Ag sensor working in non-stationary temperature regime. *Chemosensors* 2021; 9: 203. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080203>

20. Shaposhnik, A.V.; Moskalev, P.V.;

Chegereva, K.L.; Zviagin, A.A.; Vasiliev, A.A. Selective gas detection of H₂ and CO by a single MOX-sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021; 334: 129376. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129376>

21. Nakata, S.; Okunishi, H.; Nakashima, Y. Distinction of gases with a semiconductor sensor depending on the scanning profile of a cyclic temperature. *Analyst.* 2006; 131: 148-154. <https://doi.org/10.1039/b509996j>

22. Ionescu, R.; Llobet, E.; Brezmes, J.; Vilanova, X.; Correig, X. Dealing with humidity in the qualitative analysis of CO and NO₂ using a WO₃ sensor and dynamic signal processing. *Sensors Actuators, B Chem.* 2003; 95: 177-182. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(03\)00411-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(03)00411-8)

23. Vergara, A.; Llobet, E.; Brezmes, J.; Ivanov, P.; Cané, C.; Gràcia, I.; Vilanova, X.; Correig, X. Quantitative gas mixture analysis using temperature-modulated micro-hotplate gas sensors: Selection and validation of the optimal modulating frequencies. *Sensors Actuators, B Chem.* 2007; 123: 1002-1016. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.11.010>

24. Ding, H.; Ge, H.; Liu, J. High performance of gas identification by wavelet transform-based fast feature extraction from temperature modulated semiconductor gas sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2005; 107: 749-755. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.009>

25. Meng, F.; He, L.; Ji, H.; Yuan, Z. Sawtooth wave temperature modulation measurement method for recognizing five kinds of VOCs based on ZnO gas sensor. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 2024; 228: 114342. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114342>

26. Di Giuseppe, D.; Catini, A.; Comini, E.; Zappa, D.; Di Natale, C.; Martinelli, E. Optimizing MOX sensor array performances with a reconfigurable self-adaptive temperature modulation interface. *Sensors Actuators, B Chem.* 2021; 333: 129509. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129509>

27. Gosangi, R.; Gutierrez-Osuna, R. Active temperature modulation of metal-oxide sensors for quantitative analysis of gas mixtures. *Sensors Actuators, B Chem.* 2013; 185: 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.056>
28. Deng, Q.; Gao, S.; Lei, T.; Ling, Y.; Zhang, S.; Xie, C. Temperature & light modulation to enhance the selectivity of Pt-modified zinc oxide gas sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017; 247: 903-915. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.107>
29. Heilig, A.; Bârsan, N.; Weimar, U.; Schweizer-Berberich, M.; Gardner, J.W.; Göpel, W. Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 1997; 43: 45-51. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00096-8)
30. Huang, X.J.; Choi, Y.K.; Yun, K.S.; Yoon, E. Oscillating behaviour of hazardous gas on tin oxide gas sensor: Fourier and wavelet transform analysis. *Sensors Actuators, B Chem.* 2006; 115: 357-364. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.022>
31. Meng, F.; Shi, X.; Yuan, Z.; Ji, H.; Qin, W.; Shen, Y.B.; Xing, C. Detection of four alcohol homologue gases by ZnO gas sensor in dynamic interval temperature modulation mode. *Sensors Actuators B Chem.* 2022, 350, 130867. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130867>
32. Ji, H.; Liu, Y.; Zhu, H.; Zhang, H.; Yuan, Z.; Meng, F. Interference suppression strategies for trace minor component of semiconductor gas sensor based on temperature modulation mode. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 388: 133874. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133874>
33. Si, R.; Li, Y.; Tian, J.; Tan, C.; Chen, S.; Lei, M.; Guo, X.; Zhang, S. The stability of SnO₂ and In₂O₃ gas sensors to water under temperature modulation mode. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 393: 134222. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134222>
34. Ji, H.; Zhu, H.; Wang, H.; Kong, L.; Cheng, Z.; Yuan, Z.; Meng, F. Gas detection strategy to suppress flow rate interference based on semiconductor sensor dynamic temperature modulation measurement. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 393: 134232. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134232>
35. Ji, H.; Zhu, H.; Zhang, R.; Gao, H.; Yuan, Z.; Meng, F. Suppress ambient temperature interference strategy based on SnO₂ gas semiconductor sensor using dynamic temperature modulation mode and principal component analysis algorithm. *Sensors Actuators B Chem.* 2023; 395: 134543. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134543>
36. Ji, H.; Liu, Y.; Chen, G.; Kong, L.; Yuan, Z.; Meng, F. Pre-pulse-driven temperature modulation based on semiconductor gas sensor: A low-temperature strategy for gas detection. *Sensors Actuators B Chem.* 2024; 414: 135884. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135884>
37. Han, J.; Zhou, W.; Kong, D.; Gao, Y.; Gao, Y.; Wang, Y.; Lu, G. High-performance NO₂ gas sensor enabled by Fe, N co-doped GQDs modification and pulse-driven temperature modulation. *Sensors Actuators B Chem.* 2024; 417: 136040. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136040>
38. Meng, F.; Li, G.; Ji, H.; Shen, Y.; Yuan, Z. Detection and identification of the gas mixtures of n-propyl alcohol and isopropyl alcohol based on ZnO sensor under dynamic temperature modulation. *Sensors Actuators B Chem.* 2025; 422: 136583. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136583>
39. Wu, Y.; Huang, N.; Wang, J. Sensitive characteristics of ZnO nano gas sensor based on dynamic temperature modulation. *Results Phys.* 2020; 18: 103241. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103241>
40. Schultealbert, C.; Baur, T.; Schütze, A.; Böttcher, S.; Sauerwald, T. A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 2017; 239: 390-396. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.002>
41. Zhang, G.; Xie, C. A novel method in

the gas identification by using WO_3 gas sensor based on the temperature-programmed technique. *Sensors Actuators, B Chem.* 2015; 206: 220-229, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.09.063>

42. Burgués, J.; Marco, S. Multivariate estimation of the limit of detection by orthogonal partial least squares in

temperature-modulated MOX sensors. *Anal. Chim. Acta* 2018; 1019: 49-64. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.03.005>

43. Nakata, S.; Takahara, N. Distinction of gaseous mixtures based on different cyclic temperature modulations. *Sensors Actuators B Chem.* 2022; 359: 131615. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131615>

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Шапошник – д.х.н., заведующий кафедрой химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

П.В. Москалев – д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной математики Московского государственного технологического университета «СТАНКИН», Москва, Россия

А.А. Звягин – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

О.А. Арефьева – технолог АО НПО «Прибор», Санкт-Петербург, Россия

О.В. Дьяконова – к.х.н., доцент кафедры химии кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, Воронеж, Россия

А.А. Васильев – д.т.н., профессор государственного университета «Дубна», Дубна, Россия

A.V. Shaposhnik – Doctor of Chemistry, Head of the Department of Chemistry at the Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: a.v.shaposhnik@gmail.com

P.V. Moskalev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Applied Mathematics at the Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, Russian Federation, E-mail: moskalefff@gmail.com

A.A. Zviagin – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of Department of Chemistry Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: a.a.zviagin@rambler.ru

O.A. Arefieva – researcher of Joint-Stock-Company Scientific and Production Association "Pribor", Saint Petersburg, Russian Federation

O.V. Dyakonova – Candidate of Chemical Sciences. Associate Professor of the Department of Chemistry at the Voronezh State Agrarian University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: dyakol@yandex.ru

A.A. Vasiliev – Doctor of Technical Sciences, Professor of the State University "Dubna", Dubna, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 12.05.2025; одобрена после рецензирования 03.06.2025; принята к публикации 04.06.2025.

The article was submitted 12.05.2025; approved after reviewing 03.06.2025; accepted for publication 04.06.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.6:544.6.076.242

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13029

Лазерно-интерферометрическое изучение механизма переноса фенилаланина через гетерогенные мембраны Ralex CMH с разным содержанием катионообменной смолы при сверхпределных токовых режимах

Вера Ивановна Васильева^{1✉}, Али Мунир Сауд², Эльмара Маликовна Акберова^{1,3}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия, viv155@mail.ru[✉]

²Университет Тишрин, Латакия, Сирия

³ФГКВ ОУ ВПО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Россия

Аннотация. В работе показаны возможности метода лазерной интерферометрии для исследования особенностей переноса и механизмов транспорта нейтральной аминокислоты фенилаланина на разных стадиях концентрационной поляризации электромембранной системы. Объектами исследования являлись смешанные растворы фенилаланина (0.05 М) и хлорида натрия (0.01 М). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме с использованием экспериментальных мембран Ralex CMH (Mega a.s., Чехия) с долей сульфокатионообменной смолы в диапазоне от 45 до 70 масс.%. Была использована оригинальная установка, позволяющая визуализировать концентрационные профили и возникновение гидродинамических явлений в растворе на границе с ионообменными мембранами при одновременной регистрации вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран и анализе концентраций компонентов в вытекающих из секций электродиализатора растворах. Показано, что для всех экспериментальных катионообменных мембран при степени поляризации системы $i/i_{lim} < 2.0$ потоки аминокислоты имели традиционную для амфолита форму с экстремумом при $i/i_{lim} = 1.0$, отражающую наличие барьерного эффекта. Экспериментально и расчетным путем показано, что эффекты каталитической диссоциации воды и электроконвекции определяют особенности транспорта через катионообменную мембрану. Выявлена роль каталитической диссоциации воды за счет реакции между молекулами воды и аминокислотой, заключающаяся в подщелачивании раствора секции деминерализации и в подкислении раствора смежной секции концентрирования во всем диапазоне токов. Ограничение трансмембранного переноса аминокислоты при токах $1.0 < i/i_{lim} < 2.0$ происходит из-за резкого уменьшения концентрации катионов и биполярных ионов аминокислоты вследствие каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны и значительного повышения величины pH на межфазной границе с катионообменной мембраной и в объеме секции деминерализации.

Использование мембран с варьируемым содержанием ионообменной смолы позволило выявить незначительную долю вклада сопряженного переноса аминокислоты в гидратной оболочке противоионов в диапазоне допределных токов и с продуктами каталитической диссоциации воды при высокоинтенсивных токовых режимах. Установлена отрицательная корреляция между содержанием сульфокатионообменной смолы в мембране и массопереносом аминокислоты при допределных токовых режимах электродиализа. Методом динамической лазерной интерферометрии впервые получены прямые доказательства, что основной причиной роста переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану в сверхпределных токовых режимах является возникновение электроконвективного перемешивания раствора на межфазной границе. При токах $i/i_{lim} > 2.0$ выявлено установление нестабильного режима электроконвекции, проявляющегося в нестационарном колебательном характере интерференционных полос, осцилляциях потенциала и росте толщины области электроконвективных вихрей в растворе с увеличением плотности тока. В этой области токов дифференциация потоков аминокислоты через мембраны с разным содержанием смолы полностью исчезает. Методом фликкер-шумовой спектроскопии на основе анализа спектра мощности флуктуаций интерференционных полос подтверждено наличие объемного турбулентного перемешивания раствора на межфазной границе мембраны CMH с

содержанием ионообменной смолы 70 масс. %. Показано, что электроконвекция негативно влияет на процесс каталитической диссоциации воды и разрушает барьерный эффект примембранных слоев раствора с высоким значением показателя pH.

Статья посвящена памяти заслуженного деятеля науки РФ, профессора В.А. Шапошника, российского основоположника работ по визуализации явлений переноса в мембранных системах методом лазерной интерферометрии.

Ключевые слова: фенилаланин, электродиализ, гетерогенные мембраны, содержание сульфокатионообменной смолы, электроконвекция, каталитическая диссоциация воды, лазерная интерферометрия.

Благодарности: РЭМ-изображения поверхности ионообменных мембран получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. Лазерно-интерферометрическое изучение механизма переноса фенилаланина через гетерогенные мембраны Ralex CMH с разным содержанием катионообменной смолы при сверхпредельных токовых режимах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 287-304. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13029>

Original article

Laser-interferometric study of the mechanism of phenylalanine transfer through heterogeneous Ralex CMH membranes with different content of cation exchange resin in the overlimiting current modes

Vera I. Vasil'eva^{1✉}, Ali Munir Saud², Elmara M. Akberova^{1,3}

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, viv155@mail.ru✉

²Tishreen University, Latakia, Syrian Arab Republic

³Military Educational and Scientific Centre of the Air Force "Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin", Voronezh, Russian Federation

Abstract. The paper presents the capabilities of the laser interferometry method for studying the features of transfer and mechanisms of transport of the neutral amino acid phenylalanine at different stages of concentration polarization of the electromembrane system. The objects of the study were mixed solutions of phenylalanine (0.05 M) and sodium chloride (0.01 M). Electrodialysis was carried out in a galvanostatic mode using experimental membranes Ralex CMH (Mega a.s., Czech Republic) with a fraction of sulfonated cation exchange resin in the range from 45 to 70 wt. %. An original setup was used that allows visualization of concentration profiles and the occurrence of hydrodynamic phenomena in the solution at the boundary with ion-exchange membranes with simultaneous recording of the current-voltage characteristics (CVC) of the membranes and analysis of the concentrations of components in the solutions flowing out of the electrodialyzer compartments. It is shown that for all experimental cation-exchange membranes at the degree of polarization of the system $i/i_{lim} < 2.0$, the amino acid fluxes had a traditional form for the ampholyte with an extremum at $i/i_{lim} = 1.0$, reflecting the presence of a barrier effect. It was shown experimentally and by calculation that the effects of catalytic water splitting and electroconvection determine the features of transport through the cation-exchange membrane. The role of catalytic water splitting due to the reaction between water molecules and amino acid, consisting in alkalization of the solution of the demineralization compartment and acidification of the solution of the adjacent concentration compartment in the entire range of currents, was revealed. The limitation of the transmembrane transfer of the amino acid at currents of $1.0 < i/i_{lim} < 2.0$ occurs due to a sharp decrease in the concentration of cations and bipolar ions of the amino acid due to the catalytic water splitting and an increase in the pH value at the interface with the cation-exchange membrane and in the volume of the demineralization compartment.

The use of membranes with a variable content of ion-exchange resin made it possible to reveal an insignificant share of the contribution of the coupled amino acid transfer in the hydration shell of counterions in the range of underlimiting currents and with the products of catalytic water splitting in the high-intensity current modes. A negative correlation was found between the sulfocation-exchange resin content in the membrane and the amino acid mass transfer in the underlimiting current modes of electrodialysis. The method of dynamic laser interferometry was used for the first time to obtain direct evidence that the main reason for the increase in amino acid transfer through the sulfonated cation exchange membrane in the overlimiting current modes is the occurrence of electroconvective mixing of the solution at the interface. At currents $i/i_{lim} > 2.0$, the establishment

of an unstable electroconvection mode was revealed, manifested in a non-stationary oscillatory nature of interference bands, potential oscillations and an increase in the thickness of the region of electroconvective vortices in the solution with an increase in the current density. In this region of currents, differentiation of amino acid fluxes through membranes with different resin contents completely disappears. The presence of volumetric turbulent mixing of the solution at the interface of the CMH membrane with an ion-exchange resin content of 70 wt. % was confirmed by the flicker-noise spectroscopy method based on the analysis of the power spectrum of interference band fluctuations. It was shown that electroconvection negatively affects the process of catalytic water splitting and destroys the barrier effect of the near-membrane layers of the solution with a high pH value. The article is dedicated to the memory of Professor V.A. Shaposhnik, an Distinguished Scientist of the Russian Federation and a pioneer in the field of laser interferometry for imaging transport phenomena in membrane systems. **Keywords:** phenylalanine, electrodialysis, heterogeneous membranes, sulfonated cation exchange resin content, electroconvection, catalytic water splitting, laser interferometry.

Acknowledgments: SEM images of the surface of ion-exchange membranes were obtained using the equipment of the Voronezh State University's Center for Collective Use. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

For citation: Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M. Laser-interferometric study of the mechanism of phenylalanine transfer through heterogeneous Ralex CMH membranes with different content of cation exchange resin in the overlimiting current modes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 287-304. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13029>

Введение

Для решения проблемы выделения аминокислот (органических амфолитов) из смеси с сильными электролитами электродиализ является экологически и экономически целесообразным [1-4]. В настоящее время предлагается использование сверхпредельных токовых режимов при обессоливании природных и технологических растворов, и в частности, растворов аминокислот [5]. Перенос аминокислоты через мембраны при электродиализе смешанных с минеральными компонентами растворов является нежелательным, так как приводит к потере целевого продукта. Особенностью переноса аминокислот через мембраны является наличие максимума на зависимости потока от плотности тока вследствие перезарядки ионов амфолита, вызванной изменением pH на межфазной границе при превышении предельной диффузионной плотности тока. Это явление, получившее название «барьерный эффект», впервые было обнаружено Шапошником В.А. при электродиализной очистке маннита и получило дальнейшее творческое развитие в совместных работах с Елисейевой Т.В., посвященных изучению транспорта аминокислот в электромембранных системах [6-8]. В научной литературе [7, 8] дальнейший рост массопереноса аминокислоты с увеличением поляризующего

тока объясняется эффектом облегченной электромиграции, заключающемся в сопряженном транспорте аминокислоты с ионами-продуктами диссоциации воды. Гораздо реже встречаются гипотезы о влиянии явления электроконвекции на транспорт аминокислот в сверхпредельных токовых режимах [9, 10]. Общим недостатком работ, предполагающих развитие электроконвекции в электромембранных системах с аминокислотой, является отсутствие прямых экспериментальных доказательств развития электроконвективного течения на межфазной границе.

Одним из самых информативных *in situ* методов исследования механизмов доставки веществ различной природы к границе мембрана – раствор в широком диапазоне токов является лазерная интерферометрия. В настоящее время кафедра аналитической химии Воронежского государственного университета является единственным в России научным центром, специализирующимся на визуализации явлений переноса в мембранных системах методом лазерной интерферометрии. Основоположником работ в этой области являлся заслуженный деятель науки РФ, профессор В.А. Шапошник. Серия работ сотрудников кафедры с применением метода лазерной интерферометрии посвящена изучению электромембранных систем, содержащих аминокислоты [11-14]. При ла-

зерно-интерферометрическом исследовании барьерного эффекта в индивидуальных растворах нейтральных аминокислот с разными изоэлектрическими точками было выявлено резкое увеличение поверхностной концентрации аминокислоты и уменьшение общей толщины диффузионного слоя. Соответствующее уменьшение градиента концентрации в диффузионном пограничном слое свидетельствовало об ограничении переноса аминокислоты и являлось прямым доказательством барьерного действия при мембранных слоях раствора [11]. В работах [12, 13] впервые визуализирован эффект влияния аминокислоты на вид интерференционных картин при электродиализе водно-солевого раствора фенилаланина. Установленная методом лазерной интерферометрии интенсификация электроконвективного перемешивания на межфазной границе в смешанном растворе фенилаланина и хлорида натрия по сравнению с раствором соли объяснена гидрофобизацией поверхности сульфокатионообменной мембраны. Доказано, что наступление режима нестабильной электроконвекции вызывает уменьшение длины плато предельного тока вольтамперных характеристик катионообменных мембран в водно-солевых растворах фенилаланина при меньших потенциалах по сравнению с растворами минеральной соли [12].

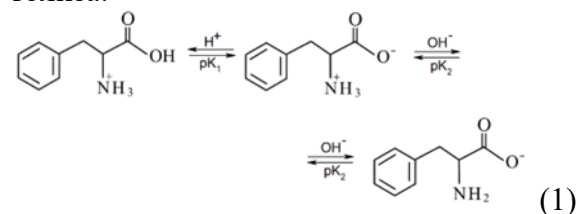
Перенос компонентов разной природы в процессе электродиализа определяют селективность и свойства поверхности ионообменных мембран. Селективные и транспортные характеристики, способность мембран к развитию электроконвекции зависят от содержания ионообменной смолы [15-18], инертного или иономерного связующего [19] и модифицирующих добавок [20].

Целью работы является установление влияния содержания сульфокатионообменной смолы в мембране на особенности переноса и механизмы транспорта

нейтральной аминокислоты фенилаланина в сверхпредельных токовых режимах электродиализа методом динамической лазерной интерферометрии.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Алкилароматическая аминокислота фенилаланин (органический амфолит) является актуальным объектом анализа, так как используется в качестве добавки при производстве пищевых продуктов, применяется в фармацевтической промышленности. В водном растворе равновесные концентрации различных ионных форм фенилаланина определяются протеканием реакций протолиза:



В модельных растворах амфолит ($pK_1(\text{COOH})=2.59$, $pK_2(\text{NH}_2)=9.24$) находился преимущественно в виде биполярных ионов, так как величина pH имела значения, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина $pI=5.91$. Содержание фенилаланина в катионной форме Phe^+ составляло 0.09-0.04%, в анионной форме Phe^- находилось 0.03-0.06%, а в виде биполярных ионов (цвиттер-ионов) Phe^\pm 99.88-99.90%. Концентрации различных ионных форм фенилаланина в водных растворах с различными pH рассчитывали с использованием уравнений материального баланса и соответствующих констант диссоциации аминокислоты согласно [9].

Модельные растворы аминокислоты (Sigma-Aldrich, США, 99.77%) и минеральной соли (ВЕКТОН, Россия) готовили из реактивов квалификации «ч.». Все дополнительные реактивы имели квалификацию «ч.» или «х.ч.» и использовались без дополнительной очистки.

В работе применяли экспериментальные образцы гетерогенных мембран

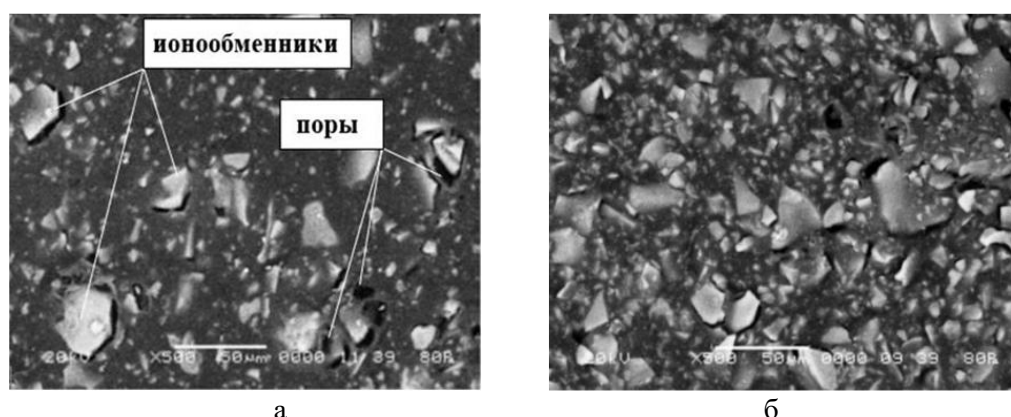


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембран Ralex CMH с долей сульфокатиообменной смолы 45 (а) и 70 (б) масс. %

Fig. 1. SEM images of the surface of swollen Ralex CMH membrane samples with a fraction of sulfonated cation exchange resin of 45 (a) and 70 (b) wt. %

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики экспериментальных катионообменных мембран Ralex CMH [17]

Table 1. Physicochemical and structural characteristics of experimental cation exchange membranes Ralex CMH [17]

Показатель	Доля ионообменной смолы, масс. %					
	45	50	55	60	65	70
ПОЕ, ммоль/г _{набух.мембр}	1.88±0.07	1.90±0.02	1.93±0.05	2.07±0.04	2.16±0.06	2.34±0.05
W, %	29±2	33±1	36±2	39±1	42±1	45±2
d, мкм	540±20	550±10	585±5	610±5	655±5	715±15
S, %	21±1	23±1	25±2	29±1	34±2	38±2
P, %	1.9±0.1	2.0±0.1	2.2±0.3	2.4±0.2	3.1±0.5	3.2±0.4

Обозначения: ПОЕ – полная обменная емкость по 0.1 М NaOH; W – влагосодержание; d – толщина мембраны в набухом состоянии; S – доля ионообменной смолы на поверхности; P – поверхностная макропористость.

Ralex CMH (Mega a.s., Чехия) с долей катионообменной смолы от 45 до 70 масс.%. Гетерогенные мембраны получены горячим вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с полиэтиленом. Фиксированными группами катионообменных мембран являются сульфогруппы $-\text{SO}_3^-$. В качестве армирующей ткани использован полиэстер (PES). Визуализация поверхности набухших мембран (рис. 1) проведена с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) в низковакуумном режиме.

Физико-химические свойства экспериментальных ионообменных мембран и структурные характеристики их поверхности представлены в табл. 1.

Сравнительный анализ физико-химических характеристик мембран показал, что с увеличением содержания ионообменной смолы от 45 до 70 масс.% увеличиваются величины полной обменной емкости ПОЕ на 25% и влагосодержания в полтора раза. Количественный анализ доли и параметров микрофаз на РЭМ-изображениях поверхности выявил, что увеличение доли ионообменной смолы от 45 до 70 масс.% соответствует росту ее содержания на поверхности в 2 раза. При этом рост доли частиц ионообменника сопровождается увеличением доли макропор в 1.7 раза.

Методы исследования. Исследование транспорта фенилаланина через сульфокатионообменные мембраны с разной массовой долей ионообменной смолы

проведено при электродиализном разделении модельных смешанных растворов аминокислоты (0.05 М) и хлорида натрия (0.01М). При выполнении исследований была использована оригинальная установка, позволяющая визуализировать распределение концентраций и гидродинамическое состояние раствора на границе с мембраной при одновременной регистрации вольтамперной характеристики мембраны и анализе вытекающих из секций электродиализатора растворов [21]. Электродиализ растворов выполняли в гальваностатическом режиме с использованием семисекционного электродиализатора при его горизонтальной ориентации. Канал деминерализации толщиной $h=2 \cdot 10^{-3}$ м был сформирован из исследуемой экспериментальной сульфокатионообменной мембраны и высокоосновной анионообменной мембраны Ralex АМН (Mega a.s., Чехия) с долей ионообменной смолы 65 масс.%. Фиксированными группами анионообменной мембраны являлись четвертичные аминогруппы $-N^+(\text{CH}_3)_3$. Схема электродиализной ячейки, методика проведения электромембранного разделения водно-солевого раствора фенилаланина и определение транспортных характеристик подробно описаны в работе [9]. Смешанный раствор фенилаланина и хлорида натрия подавался в секцию деминерализации со скоростью $3.5 \cdot 10^{-4}$ м/с. Информация о содержании фенилаланина и хлорида натрия в смешанных водных растворах была получена спектроскопическими методами. Определение аминокислоты проводилось спектрофотометрическим методом с учетом влияния фактора кислотности среды [22]. Измерение концентрации натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени осуществлялось с использованием приводящей к минимизации систематической погрешности процедуры, учитывающей вклад фенилаланина в общий отклик пламенно-фотометрического анализатора [23].

ВАХ исследуемых мембран измерялись двумя Ag/AgCl электродами с помощью цифрового мультиметра APPA Technology Corporation (модель APPA 207). Концы Ag/AgCl электродов располагались по обе стороны мембраны на расстоянии 1 мм. Особенности формы ВАХ мембран СМН с разным содержанием ионообменной смолы в смешанных растворах фенилаланина и хлорида натрия представлены в работе [9]. Степень поляризации электромембранной системы характеризовалась величиной безразмерной плотности тока i/i_{lim} , где i_{lim} – предельная диффузионная плотность тока, которая определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой мембраны. С увеличением содержания смолы в мембране от 45 до 70 масс.% величина i_{lim} увеличивалась от 0.39 до 0.46 мА/см². Предельная диффузионная плотность тока на используемой в эксперименте анионообменной мембране составляла 0.65 мА/см².

Для получения интерференционной картины, визуализирующей возникновение и развитие электроконвективной неустойчивости на границе мембрана/раствор, использовали метод лазерной интерферометрии на основе схемы Маха-Цендера. Основные принципы метода и схема применяемого для измерений интерферометра представлены в [24, 25]. Интерферометр юстировали на полосы конечной ширины, направленные перпендикулярно поверхности мембраны. Полученные интерферограммы представляли собой стабильные (рис. 2а и 2б) и нестабильные (рис. 2в и 2г) концентрационные профили веществ в определенном масштабе. Размер области электроконвективной неустойчивости d характеризует степень развития электроконвекции в электромембранной системе [26]. Эта величина определялась как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса (концентрационный профиль)

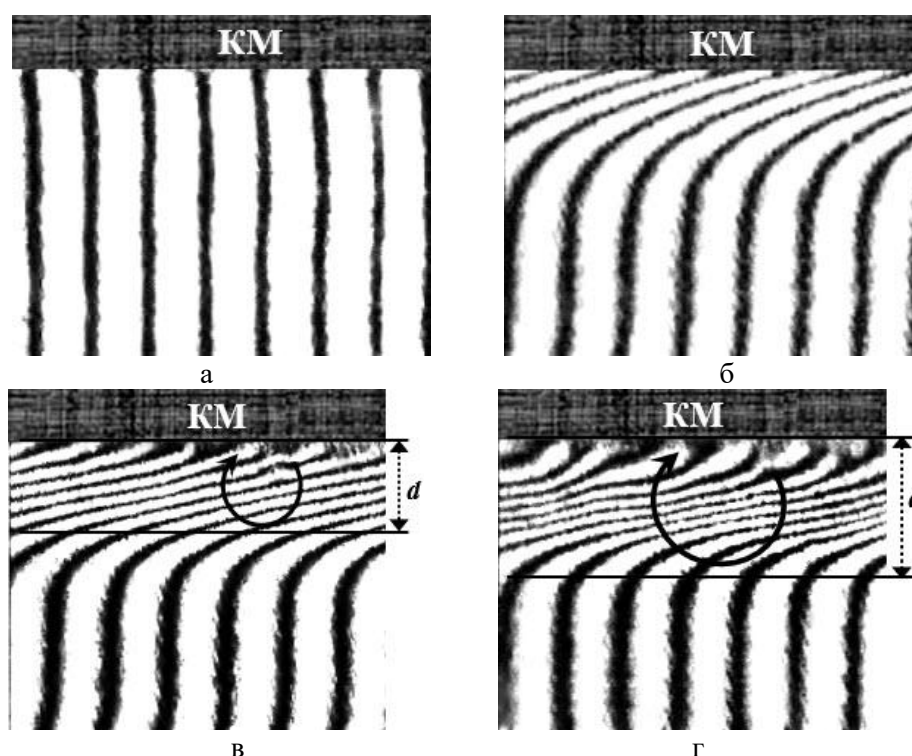


Рис. 2. Интерферограммы раствора на границе с сульфокатионообменной мембраной (70 масс. %) при электродиализе смешанного раствора Phe (0.05 M) + NaCl (0.01 M) при безразмерной плотности тока i/i_{lim} : 0 (а), 1.3 (б), 3.2 (в), 3.8 (г)

Fig. 2. Interferograms of the solution at the boundary with the sulfonated cation exchange membrane (70 wt. %) during electrodialysis of a mixed solution of Phe (0.05 M) + NaCl (0.01 M) at a dimensionless current density i/i_{lim} : 0 (a), 1.3 (b), 3.2 (c), 3.8 (d)

имела нестабильный, колебательный характер (рис. 2в и 2г).

Для исследования интенсивности флуктуаций интерференционных полос (оптических шумов) в растворе на границе с исследуемыми мембранами был применен Фурье-анализ, который позволил сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по времени записи колебательного процесса интерференционной полосы в растворе на межфазной границе. Для оценки энергетического вклада различных частотных компонент был использован Фурье спектр мощности. Для сигналов, имеющих фликкер-шумовую природу ($1/f$ – шум) с непрерывным спектром и содержащим широкий набор частотных компонент, спектр мощности шума состоит из участков вида $P \sim f^n$. Эти участки являются линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом

наклона $n = \Delta[\lg P_i(f)]/\Delta \lg f$, где f , Гц – частота; P , 1/Гц – плотность спектра флуктуаций [27]. Согласно концепции фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) феноменологический параметр n , который определяется как тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра, характеризует характер движения жидкости на межфазной границе в электрохимической системе [28].

Обсуждение результатов

На рис. 3 показано влияние плотности тока на потоки фенилаланина и ионов натрия через экспериментальные сульфокатионообменные мембраны при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Потоки минерального компонента более, чем на порядок превышают потоки аминокислоты и закономерно возрастают с увеличением степени концентрационной поляризации

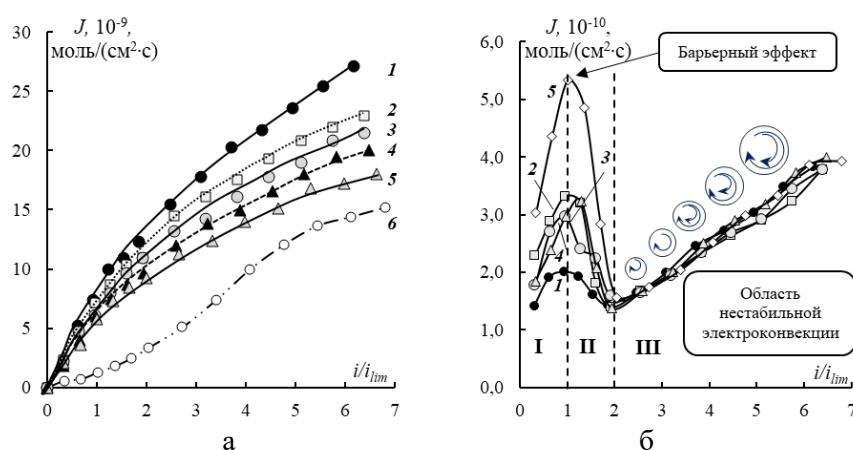


Рис. 3. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) от безразмерной плотности тока через экспериментальные мембраны с долей сульфокатионообменной смолы 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) масс.% при электродиализе смешанного раствора Phe (0.05M) + NaCl (0.01M). Кривая 6 – потоки ионов натрия через мембрану с долей смолы 45 масс.% при электродиализе раствора NaCl (0.01 M). Допредельный (I), предельный (II) и сверхпредельный (III) токовые режимы

Fig. 3. Dependences of sodium (a) and phenylalanine (b) ion fluxes on the dimensionless current density through experimental membranes with the fraction of sulfonated cation exchange resin of 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) and 45 (5) wt.% during electro dialysis of a mixed solution of Phe (0.05M) + NaCl (0.01M). Curve 6 is sodium ion fluxes through a membrane with a resin fraction of 45 wt. % during electro dialysis of a NaCl solution (0.01 M). Underlimiting (I), limiting (II) and overlimiting (III) current modes

электромембранной системы. Зависимости потоков аминокислоты через катионообменную мембрану от безразмерной плотности тока отражают наличие барьерного эффекта и эффекта облегченной электромиграции согласно работе [6]. В исследованном диапазоне токов присутствие фенилаланина способствует росту потоков ионов натрия через мембрану по сравнению с индивидуальным раствором хлорида натрия (рис. 3, кривые 5 и 6). Данная закономерность наблюдается для всех мембран Ralex CMH с долей смолы от 45 до 70 масс.%.

Допредельные токовые режимы. До достижения величины предельного диффузионного тока i_{lim} по ионам натрия на катионообменной мембране перенос тока осуществляется в основном за счет электромиграции сильного электролита. Незначительный перенос фенилаланина происходит вследствие электромиграции катионов аминокислоты, а также диффузионного переноса и электроосмотического механизма за счет сопряженного

переноса аминокислоты в гидратной оболочке ионов натрия (рис. 4а). При этом с увеличением тока концентрации компонентов в диффузионном пограничном слое мембраны уменьшаются. В диапазоне токов $i/i_{lim} < 1.0$ зависимость потоков фенилаланина от массовой доли ионообменной смолы в мембране может быть объяснена особенностями конкурентного характера совместного транспорта аминокислоты и катионов натрия. Минимальная величина потока аминокислоты установлена для мембраны с содержанием ионообменной смолы 70 масс. % (рис. 3б, кривая 1) в связи с максимальным переносом через нее минерального иона (рис. 3а). Максимальный перенос гидрофобной аминокислоты фенилаланина через мембрану с минимальным содержанием ионообменной смолы 45 масс. % (рис. 3б, кривая 5) обусловлен минимальным переносом ионов натрия, а также ее меньшими величинами толщины и влагосодержания по сравнению с другими образцами мембран (табл. 1).

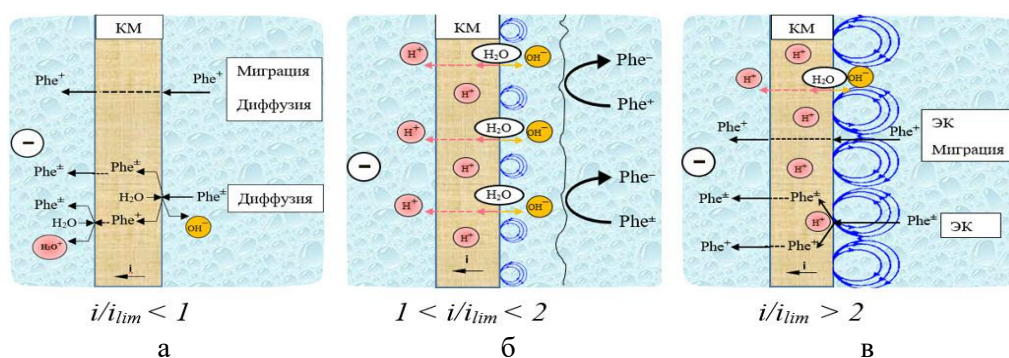


Рис. 4. Схематическое изображение явлений, развивающихся на границе раздела катионообменная мембрана/раствор в допредельном (а), предельном (б) и сверхпредельном (в) токовых режимах при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Обозначения: ЭК – электроконвекция; H_2O – диссоциация воды; H_3O^+ – электроконвективные вихри. Адаптировано с изменениями из [14]

Fig. 4. Schematic representation of phenomena developing at the cation exchange membrane/solution interface in underlimiting (a), limiting (б) and overlimiting (в) current modes during electrodialysis of a mixed solution of amino acid and mineral salt. Designations: EC – electroconvection; H_2O – water splitting; H_3O^+ – electroconvective vortices. Adapted with changes from [14]

Однако, по нашему мнению, основной причиной дифференциации потоков аминокислоты через мембраны с разным содержанием ионообменной смолы в допредельных токовых режимах является эффект доннановского исключения продуктов реакций протолиза фенилаланина в фазе мембраны. Суть состоит в том, что биполярные ионы Phe^\pm , попадая с потоком молекулярной диффузии в фазу мембраны, генерируют ионы OH^- вследствие реакции протонирования $\text{Phe}^\pm + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Phe}^+ + \text{OH}^-$. В результате выталкивания электростатическими силами (эффект доннановского исключения) ионов OH^- из катионообменной мембраны, как коионов, примембранная область и раствор секции деминерализации защелачиваются. При этом раствор смежной с мембраной секции концентрирования закисляется вследствие миграции образовавшихся катионов Phe^+ через мембрану и прохождения реакции депротонирования $\text{Phe}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Phe}^\pm + \text{H}_3\text{O}^+$ в растворе на межфазной границе (рис. 4а). При электродиализе смешанных растворов аминокислоты и соли протолитические реакции являются одной из главных причин

начала изменения показателя кислотности среды в секциях деминерализации и концентрирования при токах, гораздо меньше величины i_{lim} (рис. 5а). Этот механизм разделенной в пространстве генерации H_3O^+ и OH^- ионов установлен при переносе через анионообменную мембрану амфолитов неорганической природы и назван механизмом «кислотной диссоциации» [29]. Его проявление в специфической форме ВАХ исследованных в настоящей работе мембран СМН с варьируемым содержанием смолы при электродиализе водно-солевых растворов фенилаланина описано в [9]. Наиболее высокая разность рН раствора на выходе и входе секции деминерализации выявлена для мембраны с максимальным содержанием ионообменной смолы (обменной емкостью) вследствие более сильного исключения из фазы мембраны коионов OH^- (рис. 5а). Минимальные величины ПОЕ и доли ионообменника на поверхности мембраны с содержанием 45 масс.% являлись причиной менее интенсивной генерации H_3O^+ и OH^- ионов на межфазных границах. Так как протолитический механизм генерации ионов H_3O^+ и OH^-

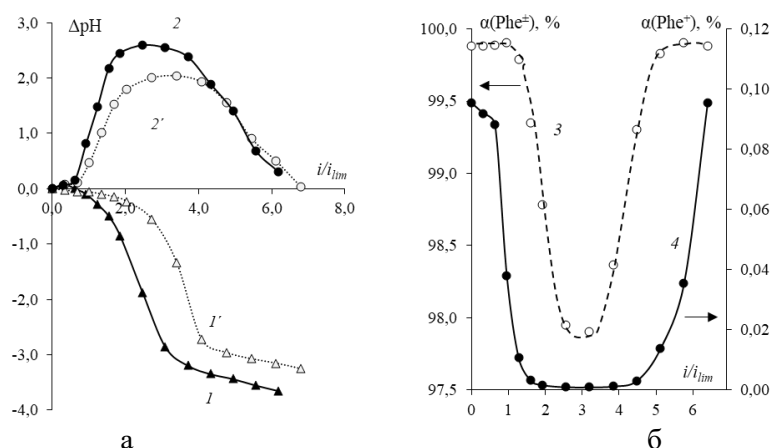


Рис. 5. Зависимости разности рН на выходе и входе секции концентрирования (1, 1') и секции деминерализации (2, 2') (а), расчетных величин доли биполярных ионов (3) и катионов (4) фенилаланина в деминерализуемом растворе (б) от безразмерной плотности тока при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Канал образован анионообменной мембраной (70 масс. %) и катионообменными мембранами с содержанием сульфокатионообменной смолы 70 (1, 2) и 45 (1', 2') масс. %

Fig. 5. Dependences of the pH difference at the outlet and inlet of the concentration compartment (1, 1') and the demineralization compartment (2, 2') (a), the calculated values of the proportion of bipolar ions (3) and cations (4) of phenylalanine in the demineralized solution (b) on the dimensionless current density during electrodialysis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. The channel is formed by an anion exchange membrane (70 wt.%) and cation exchange membranes with a sulfonated cation exchange resin content of 70 (1, 2) and 45 (1', 2') wt. %

имеет место при любых токовых режимах, то формирование барьерного действия примембранных слоев раствора катионообменной мембраны с высоким значением рН начинается при относительно низкой плотности тока. Однако прохождение реакций протолиза также значительно усиливает долю миграционной составляющей потока фенилаланина в мембране. Следует отметить, что макропористость поверхности мембраны с максимальным содержанием смолы, способствующая диффузионному механизму транспорта компонентов, значительно превышает долю макропор на поверхности мембраны с содержанием смолы 45 масс. % (табл. 1). Поэтому полученные результаты по дифференциации потоков фенилаланина свидетельствует о незначительных долях вклада диффузионного и электроосмотического механизмов переноса аминокислоты в общий перенос.

Предельные токовые режимы. Предельным токовым режимам в электро-

мембранных системах обычно соответствует область наклонного участка плато предельного тока на кривой ВАХ. Согласно исследованиям [9] область наклонного участка плато для мембран СМН с содержанием смолы от 45 до 70 масс. % в растворе NaCl (0.01 M) + Phe (0.05 M) соответствует диапазону токов $1.0 < i/i_{lim} < (1.5-1.7)$. При токе $i = i_{lim}$ на межфазной границе мембрана-раствор концентрация основных переносчиков тока (ионов натрия) становится пренебрежимо мала. Вследствие этого процесс трансмембранного переноса компонентов раствора принципиально меняется, так как появляются новые переносчики электричества и включаются новые дополнительные механизмы переноса тока. В диапазоне предельных токовых режимов перенос компонентов через мембраны определяет взаимодействие двух сопряженных эффектов концентрационной поляризации: каталитической реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп и электроконвекции.

Новые носители заряда появляются за счет каталитической реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны [32]. Образовавшиеся на межфазной границе ионы гидроксония H_3O^+ принимают участие в переносе тока через катионообменную мембрану. Оставшиеся ионы гидроксила OH^- вызывают значительное повышение величины рН как в растворе на границе с катионообменной мембраной, так и в объеме секции деминерализации (рис. 5а). Значимая скорость этого процесса достигается также присутствием алкилароматической аминокислоты в растворе. Согласно [30, 31] любая органическая кислота является катализатором реакции диссоциации воды и способствует увеличению количества дополнительных переносчиков тока.

Зависимости расчетных величин доли биполярных ионов Phe^\pm (кривая 3) и катионов Phe^+ (кривая 4) от безразмерной плотности тока с учетом изменения кислотности среды в деминерализуемом растворе при электродиализе с мембраной СМН (70 масс.%) представлены на рис. 5б. При достижении предельной диффузионной плотности тока концентрация катионов аминокислоты падает более, чем в два раза по сравнению с содержанием в исходном растворе. Фенилаланин в деминерализуемом растворе преимущественно находится в виде биполярных ионов. В этом диапазоне токов генерация OH^- ионов по механизму каталитической диссоциации воды и за счет протолитических реакций аминокислоты, очевидно, протекает параллельно. В результате перенос аминокислоты снижается с ростом тока из-за усиления барьерного действия примембранных слоев раствора.

Электроконвекция является эффектом, который за счет перемешивания примембранного раствора вызывает не только значительное увеличение массопереноса, но также приводит к снижению скорости каталитической диссоциации воды [29, 32, 33]. Негативное воздействие объясняется увеличением концентрации ионов

минеральной соли на межфазной границе выше критического значения, при котором начинается генерация ионов H_3O^+ и OH^- . В растворах сильных электролитов для области наклонного плато ВАХ характерно установление режима равновесной электроконвекции [34, 35], протекающей по механизму электроосмоса I рода (режим Духина-Мишук). Дальнейшее участие ионов натрия в переносе тока через катионообменную мембрану за счет электроконвекции является причиной того, что предельный диффузионный ток не соответствует максимальному массопереносу соли (рис. 3а). Методом лазерной интерферометрии в этой области токов зафиксирован ламинарный характер вторичных конвективных течений в диффузионном пограничном слое. Уменьшение переноса аминокислоты с ростом тока в диапазоне $i/i_{\text{lim}} > 1.0$ свидетельствует о менее значимой роли электроконвекции по сравнению с диссоциацией воды на перенос фенилаланина через мембраны. Интенсивная каталитическая диссоциация воды на границе с катионообменной мембраной уменьшает действие электроконвекции, так как образовавшиеся ионы OH^- имеют электрический заряд, противоположный пространственному заряду на границе с катионообменной мембраной, и уменьшают его плотность.

Сверхпредельные токовые режимы. Методом лазерной интерферометрии ранее было показано [36], что в электромембранных системах с гетерогенными сульфокатионообменными мембранами и растворами сильных электролитов диапазону токов $1.5 \leq i/i_{\text{lim}} \leq 2.0$ соответствует установление режима электроконвекции, сопровождаемого появлением нестабильных электроконвективных вихрей, вызывающих осцилляции потенциала. Выявлено, что в смешанном растворе соли и аминокислоты величина степени поляризации электромембранной системы, соответствующая установлению нестабильного режима электроконвекции (режим

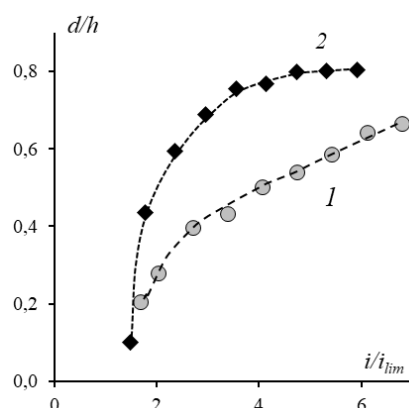


Рис. 6. Зависимости толщины области электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с катионообменной мембраной Ralex CMH от безразмерной плотности тока при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Содержание ионообменной смолы в мембране, масс. % : 45 (1), 70 (2). Межмембранное расстояние $h=2 \cdot 10^{-3}$ м

Fig. 6. Dependences of the thickness of the electroconvective instability region in the solution at the boundary with the cation exchange Ralex CMH membrane on the dimensionless current density during electrodiagnosis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. Content of ion exchange resin in the membrane, wt. %: 45 (1), 70 (2). Intermembrane distance $h=2 \cdot 10^{-3}$ m.

Рубинштейна-Зальцмана [37]), растет с увеличением содержания ионообменной смолы от 1.48 до $1.70i/i_{lim}$. При этом соответствующая величина приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ на ВАХ уменьшается более, чем на 40%. В результате взаимовлияния эффектов каталитической диссоциации воды и электроконвекции при двукратном превышении величины предельного диффузионного тока установлен рост массопереноса аминокислоты через все исследуемые мембраны. Этот факт свидетельствует о доминировании конвективного механизма транспорта компонентов в диффузионном пограничном слое мембраны CMH. Прямым доказательством электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембраной являются колебательный характер интерференционных полос (рис. 2в и 2г) и рост толщины области электроконвективной неустойчивости при увеличении тока и содержания ионообменной смолы в мембране (рис. 6). Масштаб регистрируемого в экспериментах электроконвективного перемешивания имел макроскопические размеры и при токах $i/i_{lim}=4.0$ толщина области электроконвективной неустойчивости составляла

$1 \cdot 10^{-3}$ м и $1,5 \cdot 10^{-3}$ м для мембран с содержанием смолы 45 и 70 масс. %, соответственно.

На рис. 7а представлены кинетические зависимости смещения интерференционной полосы S в растворе на границе с мембранами CMH при электродиализе водно-солевого раствора фенилаланина. Мгновенные смещения интерференционной полосы относительно средней величины \bar{S} имели как положительные, так и отрицательные значения. Эти колебания, соответствующие изменению приповерхностных концентраций компонентов в растворе, являются основной причиной осцилляций потенциала, регистрируемых на ВАХ. Для исследуемых мембран с разным содержанием ионообменной смолы выявлены заметные различия флуктуационной динамики интерференционной картины. При величине приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'=1.7$ В ($\sim 3.7i/i_{lim}$) амплитуда колебаний интерференционной полосы на границе с мембраной увеличилась более, чем в 7 раз с повышением доли смолы от 45 до 70 масс. %. В рамках концепции ФШС [38] рост параметра n в спектре мощности шума характеризует переход ламинарного характера

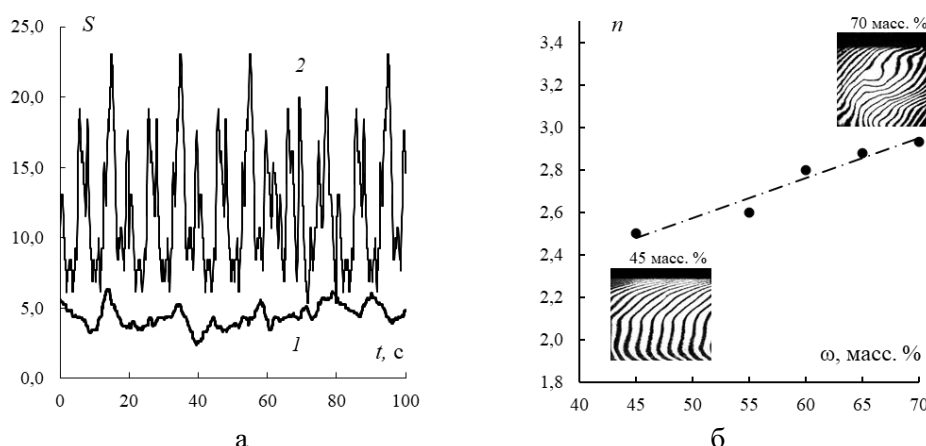


Рис. 7. Влияние доли ионообменной смолы на кинетические зависимости флуктуаций интерференционных полос (а) и величину параметра n спектра их мощности (б) у поверхности экспериментальных мембран Ralex CMH при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Величина приведенного скачка потенциала $\Delta\varphi'=1.7$ В.

Доля смолы в мембране 45 (1) и 70 (2) масс. %

Fig. 7. Effect of the fraction of ion exchange resin on the kinetic dependences of interference band fluctuations (a) and the value of the parameter n of their power spectrum (b) at the surface of experimental Ralex CMH membranes during electrodialysis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. The value of the reduced potential drop $\Delta\varphi'=1.7$ V. The fraction of resin in the membrane is 45 (1) and 70 (2) wt. %

движения жидкости на межфазной границе к турбулизованному. Максимальное значение параметра $n=3.0$ в спектре мощности флуктуаций интерференционных полос, соответствующее объемному турбулентному перемешиванию раствора, установлено на межфазной границе мембраны с содержанием смолы 70 масс. % (рис. 7б). В этих условиях лазерно-интерферометрическая визуализация гидродинамического состояния в растворе секции деминерализации выявила режим с турбулентными пульсациями гидродинамической скорости, при котором интерференционные полосы быстро и хаотично меняли свою конфигурацию и положение. В результате взаимодействия конвективных вихрей, образовавшихся около катионообменной и анионообменной мембран, концентрационные слои перекрывались, и зона конвективного перемешивания заполняла весь канал.

Таким образом, в диапазоне токов $2.0 < i/i_{lim} < 4.0$ каталитическая диссоциация воды не оказывает существенного

влияния на интенсивность электроконвекции. Наоборот, интенсивная электроконвекция подавляет диссоциацию воды и генерацию ионов H_3O^+ и OH^- . Электроконвективная доставка к катионообменной мембране свежих порций раствора, включая продукты диссоциации воды ионы H_3O^+ от границы с анионообменной мембраной, приводит к замедлению скорости роста pH в секции деминерализации (рис. 5а) и увеличению потоков фенилаланина через мембрану (рис. 3б). Уменьшение количества ионов гидроксидов, образующихся при каталитической диссоциации воды на границе с катионообменной мембраной и участвующих в перезарядке аминокислоты с образованием анионов, вызывает снижение барьерного действия примембранных слоев раствора.

Изменение содержания ионообменной смолы в составе мембраны от 45 до 70 масс. % приводит в диапазоне токов $1.0 < i/i_{lim} < 4.0$ к увеличению защелачивания деминерализуемого раствора вследствие каталитической диссоциации воды. Соответственно для мембраны (70

масс.%) в большей степени закислается раствор в смежной с ней секции концентрирования (рис. 5а). Интенсификация генерации ионов H_3O^+ и OH^- с ростом содержания смолы обусловлена увеличением величины ПОЕ мембраны на 25%. При этом доля ионообменной смолы на поверхности мембраны, фиксированные группы которой принимают непосредственное участие в катализе диссоциации воды, возрастает на 80% (табл. 1). Поэтому установленный факт нивелирования зависимости величин потоков аминокислоты от массовой доли сульфокатионообменной смолы в мембране при токах $i/i_{\text{lim}} > 2.0$ (рис. 3б) свидетельствует о незначительной доле вклада сопряженного переноса аминокислоты с продуктами каталитической диссоциации воды ионами H_3O^+ (эффект облегченной электромиграции) в транспорт фенилаланина через исследуемые мембраны.

Снижение интенсивности каталитической диссоциации воды вследствие негативного влияния электроконвекции проявляется в значительном уменьшении скорости закисления раствора смежной секции концентрирования в диапазоне токов $i/i_{\text{lim}} > 4.0$ (рис. 5а, кривые 1, 1'). Турбулентный характер электроконвективных течений с образованием хаотических вихревых структур и закисление деминерализуемого раствора в этой области токов (рис. 5а, кривые 2, 2') вызывают возрастание количества катионов и биполярных ионов аминокислоты (рис. 5б), участвующих в переносе через мембрану. В этом диапазоне токов мембрана находится преимущественно в водородной форме. Перезарядка биполярных ионов аминокислоты в катионы происходит как в растворе, так и в фазе мембраны. Подавление каталитической диссоциации воды вследствие электроконвективной доставки дополнительного количества минеральной соли и аминокислоты из глубины раствора к поверхности мембраны является причиной того, что

при токах $i/i_{\text{lim}} > (4-5)$ потоки фенилаланина через сульфокатионообменные мембраны превышают их максимальную величину в допредельном токовом режиме. Это является свидетельством полного прекращения барьерного действия при мембранных слоях раствора.

Заключение

Установлено, что в сверхпредельных токовых режимах электродиализа смешанного водно-солевого раствора фенилаланина особенности транспорта и основные механизмы переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану СМН определяют два основных сопряженных эффекта концентрационной поляризации: каталитическая диссоциация воды и электроконвекция. Показано, что генерация H_3O^+ и OH^- ионов на межфазных границах в электромембранной системе с аминокислотой происходит в результате двух видов реакций протонирования-депротонирования: между молекулами воды и аминокислотой, а также с участием фиксированных функциональных групп мембраны. Установлен диапазон токов $1.0 < i/i_{\text{lim}} < 2.0$, в котором вследствие протекания каталитической реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны изменение рН в растворе на межфазной границе и в объеме секции деминерализации вызывает снижение переноса аминокислоты (барьерный эффект). Минимальная величина потоков фенилаланина через все исследуемые мембраны СМН установлена при двукратном превышении соответствующей величины предельного диффузионного тока. Доказано, что развитие нестабильных электроконвективных течений в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной подавляет каталитическую диссоциацию воды с участием фиксированных групп мембраны, что в диапазоне токов $2.0 < i/i_{\text{lim}} < 4.0$ приводит к снижению барьерного действия примембранных слоев раствора с высоким значением рН. Полное прекращение действия

барьерного эффекта установлено при токах $i/i_{lim} > (4-5)$.

Обнаружено, что интенсивность как каталитической диссоциации воды, так и электроконвекции сильнее в случае мембраны СМН с максимальным содержанием ионообменной смолы. Использование мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы позволило выявить незначительную долю вклада сопряженного транспорта аминокислоты с продуктами каталитической диссоциации воды (ионами H_3O^+) в общий сверхпределный трансмембранный перенос фенилаланина. Аргументом является тот факт, что в интенсивных токовых режимах практически полностью исчезает дифференциация потоков аминокислоты через мембраны с варьируемым содержанием смолы. Принципиальную интенсификацию переноса фенилала-

нина через сульфокатионообменные мембраны в сверхпределных токовых режимах вызывает снятие диффузионных ограничений транспорта вследствие появления дополнительного электроконвективного механизма доставки компонентов раствора к поверхности мембраны. Интенсивное перемешивание раствора на межфазной границе вызывает рост концентрации соли и аминокислоты у поверхности мембраны, что приводит к снижению генерации H_3O^+ и OH^- ионов и прекращению барьерного действия при мембранных слоях.

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. Grib H., Belhocine D., Lounici H., Pauss A., Mameri N., Desalting of phenylalanine solutions by electrodialysis with ion-exchange membranes, *J. Appl. Electrochem.*, 2000; 30: 259-262. <https://doi.org/10.1023/A:1003990031853>
2. Choi J.-H., Oh S.-J., Moon S.-H., Structural effects of ion-exchange membrane on the separation of L-phenylalanine (L-Phe) from fermentation broth using electrodialysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002; 77 (7): 785-792. <https://doi.org/10.1002/jctb.638>
3. Sun Z., Gao X., Zhang Y., Gao C., Separation and purification of L-phenylalanine from the fermentation broth by electrodialysis, *Desalin. Water Treat.*, 2016; 57 (47): 22304-22310. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1137082>
4. Eliseeva T., Kharina A., Desalination of neutral amino acid solutions in an electromembrane system, *Membranes*, 2022; 12: 665. <https://doi.org/10.3390/membranes12070665>
5. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M., Separation of phenylalanine aqueous salt solutions by electrodialysis using membranes with different mass fractions of sulfonated cation-exchange resin, *Rus. J. Electrochem.*, 2023; 59: 988-997. <https://doi.org/10.1134/S1023193523110149>
6. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes, *J. Membr. Sci.*, 1999; 161: 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00114-3)
7. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Effects of circulation and facilitated electromigration of amino acids in electrodialysis with ion-exchange membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2000; 36: 64-67. <https://doi.org/10.1007/BF02757798>
8. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Luschik I.G. Demineralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes, *Desalination*, 2002; 149: 405-409. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00763-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00763-4)
9. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Saud A.M., Zabolotsky V.I., Current-voltage characteristics of membranes with different

cation-exchanger content in mineral salt-neutral amino acid solutions under electrodialysis, *Membranes*, 2022; 12: 1092. <https://doi.org/10.3390/membranes12111092>

10. Eliseeva T., Kharina A., Current-voltage and transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes in electrodialysis of solutions containing a heterocyclic amino acid and a strong electrolyte, *Membranes*, 2023; 13: 98. <https://doi.org/10.3390/membranes13010098>

11. Vasil'eva V.I., Eliseeva T.V., Laser interferometry study of the barrier effect in the electrodialysis of amino acid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2000; 36: 30-35. <https://doi.org/10.1007/BF02757792>

12. Zhiltsova A.V. Diss. cand. chem. nauk. Voronezh, 2013, 171 p.

13. Moshkina A.YU., Zhil'tsova A.V., Akberova E.M., Malykhin M.D., Vasil'yeva V.I., Selemenov V.F., Lokal'nyye kharakteristiki massoperenosa fenilalanina cherez anionoobmennuyu membranu MA-40 pri elektrodialize, «Fiziko-khimicheskiye osnovy ionoobmennyykh i khromatograficheskikh protsessov», Proceedings of the XIII International Conference, October 16-22, 2011, Voronezh, 2011, pp. 315-317.

14. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M., Direct evidences of the electroconvective mechanism of neutral amino acid transport during electrodialysis, *Mendeleev Commun.*, 2023; 33: 275-278. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>

15. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R., Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003; 257: 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00025-5).

16. Tong B., Hossain Md. M., Yang Zh., Cheng C., Wang Y., Jiang Ch., Xu T., Development of heterogeneous cation exchange membranes using functional polymer powders for desalination applications, *J. the Taiwan Inst. Chem. Engin.*, 2016; 67: 435-442. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.032>.

17. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L., A study of Ralex membrane morphology by SEM, *Membranes*, 2019; 9 (12): 169. <https://doi.org/10.3390/membranes9120169>

18. Akberova E. M., Vasil'eva V. I., Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection, *Electrochem. Commun.*, 2020; 111: 106659. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>

19. Lee J.-M., Kang M.-S., Heterogeneous anion-exchange membranes with enhanced ion conductivity for continuous electrodeionization, *Membranes*, 2023; 13: 888. <https://doi.org/10.3390/membranes13120888>

20. Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Pokhidnya E.V., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.V., Effect of surface modification of heterogeneous anion-exchange membranes on the intensity of electroconvection at their surfaces, *Russ. J. Electrochem.*, 2019; 55 (12): 1203-1220. <https://doi.org/10.1134/S1023193519120139>

21. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Malykhin M.D., Goleva E.A. Patent RF, no. 2015138036/28, 2016.

22. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Cpektrofotometricheskoye opredeleniye fenilalanina v vodnykh rastvorakh razlichnoy kislotnosti, *Analytics and control*, 2022; 26 (3): 222-234. <https://doi.org/10.15826/analitika.2022.26.3.003>

23. Saud A.M., Smagin M.A., Vasil'eva V.I., Features of sodium determination in dilute mixed solutions with phenylalanine by flame photometry, *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2020; 86(1):13-18. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-13-18>

24. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. Yavleniya perenosa v ionoobmennyykh membranah. Moscow, MFTI, 2001, 200 p.

25. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Malykhin M.D., Electrodialysis kinetics by laser interferometry,



- Russ. J. Electrochem.*, 2002; 38: 846-852. <https://doi.org/10.1023/A:1016809727673>
26. Vasil'eva V.I., Zhil'tsova A.V., Malykhin M.D., Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Chermit R.Kh., Sharafan M.V., Effect of the chemical nature of the ionogenic groups of ion-exchange membranes on the size of the electroconvective instability region in high-current modes, *Russ. J. Electrochem.*, 2014; 50: 120-128. <https://doi.org/10.1134/S1023193514020062>
27. Timashev S.F., Polyakov Y.S., Review of flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluctuation and Noise letters*, 2007; 7 (02): R15-R47. <https://doi.org/10.1142/S0219477507003829>
28. Budnikov E.Y., Maksimychiev A.V., Kolyubin A.V., Timashev S.F., Space and time correlations in a dissipative structure emerging in an electrochemical system with a cation-exchange membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2001; 37: 80-87. <https://doi.org/10.1023/A:1009035930246>
29. Apel P.Yu., P.M. Biesheuvel, Bobreshova O.V., Borisov I.L., Vasil'eva V.I., Volkov V.V., Grushevenko E.A., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Ryzhkov I.I., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B., Concentration polarization in membrane systems, *Membr. Membr. Technol.*, 2024; 6: 133-161. <https://doi.org/10.1134/S2517751624600390>
30. Simons R., Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water, *Nature*, 1979; 280: 824-826.
31. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta*, 1984; 29: 151-158. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87040-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87040-1)
32. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Role of water splitting in development of electroconvection in ion-exchange membrane systems, *Desalination*, 2006; 199: 59-61. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.142>
33. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V., How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electrodialysis, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020; 21: Art. No. 973. <https://doi.org/10.3390/ijms21030973>
34. Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017; 53: 1122-1144. <https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
35. Rubinstein I., Zaltzman B. Equilibrium electroconvective instability, *Phys. Rev. Lett.* 2015; 114: 114502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.114502>
36. Vasil'eva V., Zabolotsky V., Shaposhnik V., Zhiltsova A., Grigorchuk O., The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density, *Desalin. Water Treat.*, 2010; 14: 214-219. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1030>
37. Rubinstein I., Zaltzman B. Electroosmotically induced convection at a permselective membrane, *Phys. Rev. E*, 2000; 62: 2238-2251. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238>
38. Timashev S.F. Фликкер-шумовая спектроскопия. Информациа в хаотических сигналах. Moscow, Fizmatlit, 2007, 248 p.

Информация об авторах / Information about the authors

В.И. Васильева – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>

V.I. Vasil'eva – Dr. Sci. (chemistry), Professor at the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>, e-mail: viv155@mail.ru



А.М. Сауд – к.х.н., доцент университета Тишрин, Латакия, Сирия, <https://orcid.org/0000-0003-3472-4691>

Ali M. Saud – Ph.D. (chemistry), Associate Professor at Tishreen University, Latakia, Syria, <https://orcid.org/0000-0003-3472-4691>, e-mail: ali_saud1900@live.com

Э.М. Акберова – к.х.н., старший научный сотрудник, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, <https://orcid.org/00000003-3461-7335>

E.M. Akberova – Ph.D. (chemistry), Senior Researcher, Military Educational and Scientific Centre of the Air Force “Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin”, Voronezh, Lead Engineer at the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 08.06.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 08.06.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13042

Интерпретация изотерм адсорбции CO₂ на металлоорганических каркасах Cu₃(BTC)₂, MOF-2 и MOF-74

Елена Васильевна Бутырская[✉], Алина Андреевна Пашенко

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bev5105@yandex.ru[✉]

Аннотация. Модель кластерной адсорбции применена к интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа на металл-органических каркасах MOF-2, MOF-74 и Cu₃(BTC)₂. Согласно данной модели на сорбенте формируются мономеры, димеры, кластеры из n-молекул из мономерных молекул сорбтива. Физико-химическая обоснованность адсорбции в форме кластеров заключается в том, что формирование кластеров сорбата обеспечивает более высокую энергию адсорбции по сравнению с фиксацией отдельных молекул вследствие снижения энергии системы за счет вклада в энергию адсорбции сорбат-сорбатных связей. Уравнение изотермы кластерной адсорбции получено аналитически в предыдущих работах, его параметрами являются коэффициенты равновесия реакций образования мономеров и кластеров сорбата, емкость монослоя и структурные характеристики кластеров сорбата, последнее позволяет оценить структуру сорбата. Для однослойной кластерной адсорбции разработан графический способ определения параметров и введен критерий, позволяющий на основе экспериментальных сорбционных данных выявить является ли монослойная адсорбция кластерной или адсорбцией индивидуальных молекул (Ленгмюр). Показано, что для системы Cu₃(BTC)₂ - CO₂ площадь поверхности сорбента достаточна для однослойного покрытия и адсорбция является однослойной. Для анализа характера адсорбции этой системы использован критерий кластеризации, подтвердивший формирование на сорбенте кластеров сорбата. Показано, что при адсорбции на Cu₃(BTC)₂ кластеры сорбата состоят из 3-4 молекул. Для системы Cu₃(BTC)₂ - CO₂ параметры уравнения изотермы определены графически и методом наименьших квадратов. Параметры изотермы адсорбции CO₂ на MOF-2 и MOF-74 найдены методом наименьших квадратов. Показано, что в этом случае адсорбция является двухслойной. На MOF-2 формируются кластеры ~ из 2-3 молекул углекислого газа, из которых ~ 2 молекул лежат в 1 слое и ~ 1 молекула во втором. На поверхности MOF-74 в основном находятся кластеры из 2 молекул с 1-2 молекулами в первом слое.

Ключевые слова: адсорбция, углекислый газ, металл-органические каркасы, изотермы адсорбции, модель кластерной адсорбции, однослойная адсорбция, многослойная адсорбция.

Для цитирования: Бутырская Е.В., Пашенко А.А. Интерпретация изотерм адсорбции CO₂ на металлоорганических каркасах Cu₃(BTC)₂, MOF-2 и MOF-74 // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 305-315. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13042>

Original article

Interpretation of CO₂ adsorption isotherms on metal-organic frameworks Cu₃(BTC)₂, MOF-2 and MOF-74

Elena V. Butyrskaya[✉], Alina A. Pashenko

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, bev5105@yandex.ru[✉]

Abstract. The cluster adsorption model is applied to interpret the adsorption isotherms of carbon dioxide on the metal-organic frameworks MOF-2, MOF-74 and Cu₃(BTC)₂. According to this model, monomers, dimers, and clusters of n-molecules from monomeric molecules of the sorbate are formed on the sorbent. The physico-chemical justification for adsorption in the form of clusters is that the formation of sorbate clusters provides a

higher adsorption energy compared to the fixation of individual molecules due to a decrease in the energy of the system due to the contribution of sorbate-sorbate bonds to the adsorption energy. The equation of the cluster adsorption isotherm was obtained analytically in previous works; its parameters are the equilibrium coefficients of the reactions of formation of monomers and sorbate clusters, the capacity of the monolayer and the structural characteristics of the sorbate clusters; the latter allows one to estimate the structure of the sorbate. For single-layer cluster adsorption, a graphical method for determining the parameters has been developed and a criterion has been introduced that allows one to determine, based on experimental sorption data, whether the monolayer adsorption is cluster adsorption or adsorption of individual molecules (Langmuir). It has been shown that for the $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ - CO_2 system, the sorbent surface area is sufficient for a single-layer coating and the adsorption is single-layer. The clustering criterion that confirmed the formation of sorbate clusters on the sorbent has been used to analyze the adsorption nature of this system. It has been shown that during adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, the sorbate clusters consist of 3-4 molecules. For the $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ - CO_2 system, the isotherm equation parameters have been determined graphically and by the least-squares method. The CO_2 adsorption isotherm parameters on MOF-2 and MOF-74 have been found by the least-squares method. It has been shown that in this case the adsorption is two-layer. On MOF-2, clusters of ~2-3 carbon dioxide molecules are formed, of which ~2 molecules are in the first layer and ~1 molecule in the second. On the surface of MOF-74, there are mainly clusters of 2 molecules with 1-2 molecules in the first layer.

Keywords: adsorption, carbon dioxide, organometallic frameworks, adsorption isotherms, cluster adsorption model, single-layer adsorption, multilayer adsorption.

For citation: Butyrskaya E.V., Pashenko A.A. Interpretation of CO_2 adsorption isotherms on metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, MOF-2 and MOF-74. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 305-315. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13042>

Введение

Извлечение CO_2 из производственных выбросов в настоящее время является одной из ключевых задач охраны окружающей среды. Данная задача может быть решена адсорбционными методами при наличии адсорбентов с достаточно большой селективностью и адсорбционной емкостью. До недавнего времени наиболее эффективным способом выделения CO_2 из газов считалась аммиачная абсорбция [1,2]. В последнее время опубликовано множество научных работ, в которых сообщалось об эффективности использования нового класса пористых материалов-металлоорганических каркасов (MOF) для целей извлечения парниковых газов [3-5]. Информация о взаимодействиях углекислого газа и MOFs может быть получена из изотерм адсорбции, однако детальная интерпретация изотерм адсорбции систем MOF – CO_2 представлена недостаточно. В литературе представлены работы, в которых анализируются изотермы адсорбции CO_2 с использованием классических моделей (БЕТ, Генри, изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха) [6,7], однако эти подходы по мнению авторов не всегда позволяют адек-

ватно описать влияние локальных взаимодействий и гибкости каркаса. Модель Ленгмюра и Генри не учитывает возможность образования кластеров сорбата, в модели БЭТ кластеры сорбата содержат 1 молекулу в каждом слое, что не всегда характерно для реальных процессов адсорбции. Другие модели не выводятся аналитически и их параметры не имеют четкого физико-химического смысла [8]. Кроме того, ни одна из перечисленных моделей не позволяет оценить структуру сорбата на поверхности сорбента. Углубление знаний о взаимодействиях углекислого газа и MOFs может быть достигнуто из анализа изотерм адсорбции, что определяет актуальность применения к интерпретации изотерм более реалистичных моделей.

В настоящей работе для интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа на MOFs использована модель кластерной адсорбции, учитывающая межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата [9-12]. Физико-химическая обоснованность адсорбции в форме кластеров заключается в том, что формирование кластеров сорбата обеспечивает более высокую энергию адсорбции по сравнению с фиксацией отдельных молекул за счет снижения энергии системы

при взаимодействии молекул сорбата между собой. Уравнение изотермы кластерной адсорбции получено аналитически [9-12], его параметры имеют ясный физико-химический смысл. Данными параметрами являются коэффициенты равновесия реакций образования мономеров и кластеров сорбата, емкость монослоя и структурные характеристики кластеров. Последнее является важной особенностью уравнения кластерной адсорбции, поскольку позволяет оценить структуру кластеров сорбата на основе анализа экспериментальных изотерм.

Важным частным случаем кластерной адсорбции является монослойная кластерная адсорбция, когда все кластеры сорбата располагаются в первом слое сорбента. При этом в пористых системах один адсорбционный центр может взаимодействовать с несколькими молекулами сорбата вследствие наличия вблизи центров свободного пространства. Монослойная адсорбция имеет место, если площадь поверхности сорбента достаточна для однослойного покрытия или взаимодействие между молекулами сорбата первого и второго слоев достаточно малы. В работе [13] введен критерий, позволяющий на основе экспериментальных сорбционных данных выявить является ли монослойная адсорбция кластерной или адсорбцией индивидуальных молекул (Ленгмюр).

Микропористые металлоорганические каркасы (MOF) представляют собой новое поколение многообещающих адсорбентов, способных значительно повысить эффективность удаления углекислого газа благодаря высокой селективности. Эти материалы демонстрируют высокую способность к захвату CO_2 , особенно в диапазоне давлений от 5 до 40 бар, что делает их особенно подходящими для разделения паров CO_2 и водорода. Углекислый газ образуется в процессе сжигания угля или углеводородных соединений, при ферментации жидкостей, при гниении органических веществ, выделяется

при дыхании. На угольных электростанциях, где основным топливом является уголь, в атмосферу выбрасывается множество загрязняющих веществ, включая CO_2 . Одним из эффективных решений является предварительное улавливание CO_2 – еще до процесса сгорания топлива – в рамках технологии газификации с комбинированным циклом (IGCC). В такой системе CO_2 может быть эффективно отделен от водорода и выведен из процесса. Дополнительным преимуществом MOF является особенность их поверхности, обеспечивающая более сильное взаимодействие с молекулами CO_2 , что повышает эффективность адсорбции. Благодаря этим качествам MOF всё активнее интегрируются в различные промышленные процессы, включая газоразделение и очистку газа.

Целью настоящей работы являлась интерпретация изотерм адсорбции углекислого газа металлоорганическими каркасами MOF-2, MOF-74 и $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ при 25°C в рамках модели кластерной адсорбции, учитывающей межмолекулярные взаимодействия между молекулами сорбата и позволяющей оценить структуру сорбата на поверхности сорбента. Интерпретация экспериментальных изотерм позволяет выявлять особенности адсорбции, что важно для выбора эффективного сорбента для извлечения газов, применения адсорбции в хранении газов, катализе и других областях.

Экспериментальная часть

Методы. Модель кластерной адсорбции. Модель кластерной адсорбции [9-13] описывает как монослойную, так и многослойную адсорбцию, которая заключается в формировании мономеров, димеров, кластеров из n -молекул на сорбенте из мономерных молекул сорбтива. На начальном этапе физической адсорбции молекулы сорбата независимо фиксируются на поверхности сорбента. Однако с увеличением давления новые мо-

лекулы сорбата начинают присоединяться к уже адсорбированным молекулам, что увеличивает энергию адсорбции за счет вклада в понижение энергии системы при адсорбции связей сорбат-сорбат. Уравнения реакций кластерной адсорбции молекул сорбата А на сорбенте S имеют вид:

$$\begin{cases} S + A = SA \\ \dots \\ S + iA = SA_i \\ \dots \\ S + nA = SA_n \end{cases} \quad (1)$$

где i – количество молекул в каждой из возможных конфигураций кластеров, n – максимальное число молекул, которое может входить в один кластер сорбата.

В общем случае уравнение изотермы адсорбции, соответствующей реакциям (1) имеет вид [9-13]

$$q = q_m \frac{K_1 P + \frac{2}{m_2} K_2 P^2 + \dots + \frac{i}{m_i} K_i P^i + \dots + \frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n}, \quad (2)$$

где q – величина адсорбции при равновесном давлении P ; равновесное давление P – давление пара вещества, находящегося в равновесии с адсорбированной фазой на поверхности адсорбента при данной температуре, q_m – емкость монослоя, K_i – коэффициенты равновесия реакций (1); $i=1, 2, \dots, n$ – число молекул в кластерах сорбата; m_i – число молекул в первом слое кластера из i – молекул. Наличие члена P^i в уравнении изотермы означает, что на поверхности сорбента находятся кластеры из i молекул, и наоборот, если на поверхности находятся кластеры из i молекул уравнение изотермы содержит член P^i . Параметры i и m_i являются структурными характеристиками кластеров сорбата, их определение из условия наилучшего согласования уравнения (2) с экспериментальной изотермой позволяет оценить структуру кластеров сорбата на поверхности сорбента.

Уравнение монослойной кластерной адсорбции получается из (2) при условии, что число молекул в кластере i равно

числу молекул в первом слое m_i ($\frac{i}{m_i} = 1$) и имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_2 P^2 + \dots + K_i P^i + \dots + K_n P^n} \quad (3)$$

Установление механизма монослойной адсорбции. Уравнение монослойной кластерной адсорбции (3) может быть записано в форме уравнения Ленгмюра [13]:

$$q = q_m \frac{K(P)P}{1 + K(P)P}, \quad (4)$$

где $K(P) = K_1 + \dots + K_i P^{i-1} + \dots + K_n P^{n-1}$. (5)

Коэффициенты K_1, K_2, \dots, K_n , функции $K(P)$ (5) имеют ясный физико-химический смысл: они представляют собой коэффициенты равновесия реакций (1).

Из (5) следует, что при монослойной кластерной адсорбции функция $K(P)$ возрастает согласно степенному закону с увеличением давления P .

В случае однослойной адсорбции Ленгмюра уравнение изотермы имеет вид

$$q = q_m \frac{K_L P}{1 + K_L P}$$

и коэффициент равновесия Ленгмюра K_L не зависит от давления.

Функция $K(P)$ может быть найдена табличным образом из данных сорбционного эксперимента [13] по формуле, вытекающей из уравнения изотермы (4):

$$K(P) = \frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P}. \quad (6)$$

где q – величина адсорбции, P – равновесное давление, соответствующее адсорбции q , q_m – емкость монослоя, значение которой при однослойной адсорбции приблизительно соответствует величине адсорбции на емкостном плато.

Таким образом характер однослойной адсорбции (кластерная или адсорбция индивидуальных молекул, Ленгмюр) может быть выявлен из данных, полученных при построении изотермы. Именно, рост функции $K(P)$ от P , найденной из (6) и экспериментальных данных, означает кластерную адсорбцию, а ее независимость от P означает применимость модели Ленгмюра и адсорбцию не связанных друг с другом молекул.

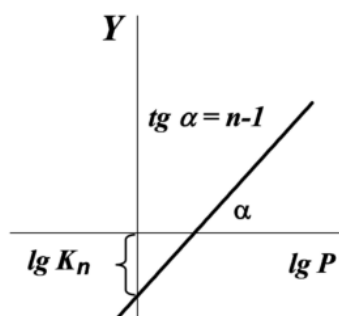


Рис. 1. Определение параметров K_n и n графическим методом.
Fig. 1. Determination of the parameters K_n and n by the graphical method.

Упрощенное уравнение однослойной кластерной адсорбции. Экспериментальные изотермы однослойной адсорбции часто хорошо описываются упрощенным уравнением [13], которое получается из (3), если в нем оставить только члены, содержащие первую и максимальную степень давления:

$$q = q_m \frac{K_1 P + K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} = q_1 + q_n \quad (7)$$

где K_1 – коэффициент равновесия реакции $S + A = SA$, описывающей фиксацию на сорбенте мономеров, K_n – коэффициент равновесия реакции $S + nA = SA_n$, описывающей формирование кластеров из максимального числа молекул n в первом адсорбционном слое.

$q_1 = q_m \frac{K_1 P}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию мономеров,

$q_n = q_m \frac{K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию кластеров.

Уравнение (7) описывает фиксацию мономеров и кластеров максимального возможного размера в первом слое сорбента. Мономеры сорбируются на наиболее реакционноспособных участках сорбента (конечные участки, дефекты и т.п.), которые имеются у большинства сорбентов. Сорбат в форме кластеров часто сорбируется на остальных участках (т.е. более однородной поверхности, остающейся после вычитания конечных участков и дефектов из полной поверхности сорбента). Формирование кластеров максимального размера приводит к наиболь-

шему снижению энергии системы в процессе адсорбции, поскольку такие кластеры имеют больше межмолекулярных взаимодействий сорбат-сорбат, которые вносят значительный вклад в энергию адсорбции. Преимущество упрощенного уравнения однослойной адсорбции состоит в том, что его параметры могут быть найдены графически. А именно, преобразованием уравнения (7) его можно привести к линейной форме [13]

$$\lg \left(\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P} - K_1 \right) = \lg K_n + (n - 1) \lg P, \quad (8)$$

Функция $Y = \lg \left(\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P} - K_1 \right)$ линейно зависит от $\lg P$, (рис. 1). Коэффициент равновесия K_1 в данной работе вычислялся по формуле (9) с использованием первой точки (P_1, q_1) экспериментальной изотермы

$$K_1 \approx \frac{q_1}{q_m - q_1} \frac{1}{P_1}. \quad (9)$$

поскольку $K(P) \approx K_1$, при малых P , согласно (4). В случае использования упрощенного уравнения (7), концентрационная функция $K(P)$ имеет вид

$$K(P) = K_1 + K_n P^{n-1}. \quad (10)$$

Определение параметров K_n и n из графика линеаризованного уравнения (8) представлено на рис. 1. Если функция (8) отклоняется от линейной функции в областях низкого давления или емкостного плато, их следует исключить при графическом определении параметров, поскольку:

- в области низких давлений выражение под знаком логарифма в (8) стремится к 0, а Y стремится к $-\infty$;

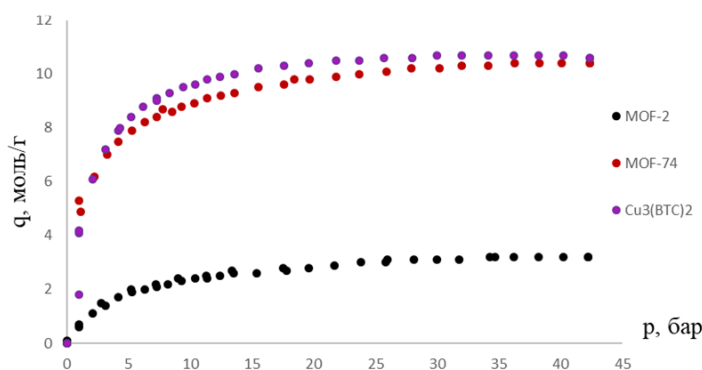


Рис. 2. Экспериментальные изотермы адсорбции углекислого газа на исследуемых сорбентах [14]

Fig. 2. Experimental isotherms of carbon dioxide adsorption on the studied sorbents [14]

• в области емкостного плато $q \sim q_m$ и выражение $\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P}$ стремится к $-\infty$; поэтому незначительные ошибки в определении экспериментальных данных в этих областях могут привести к существенным погрешностям при определении параметров изотермы (7) графическим методом.

Многослойная кластерная адсорбция. Когда на поверхности сорбента образуются многослойные кластеры, коэффициенты перед $K_i P^i$ в числителе уравнения (2) отличаются от 1. Они равны отношению количества молекул в кластере (i) к количеству молекул в первом слое (m_i) кластеров из i молекул, то есть они определяются структурой кластеров. Упрощенное уравнение изотермы многослойной кластерной адсорбции аналогично (7) имеет вид:

$$q = q_m \frac{K_1 P + \frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n} = q_1 + q_n. \quad (11)$$

$q_1 = q_m \frac{K_1 P}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию мономеров,

$q_n = q_m \frac{\frac{n}{m_n} K_n P^n}{1 + K_1 P + K_n P^n}$ – вклад в адсорбцию кластеров.

В этом случае параметры изотермы (11) не могут быть найдены графически, поскольку отличие коэффициента $\frac{n}{m_n}$ в числителе от 1 не позволяет линеаризовать уравнение (11). По этой же причине

уравнение (11) не может быть записано в форме уравнения Ленгмюра (4).

Обсуждение результатов

В настоящей работе модель кластерной адсорбции применена к интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа металлоорганическими каркасами $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, MOF-2 и MOF-74, полученными экспериментально в [14] и выявлен механизм адсорбции (кластерная или адсорбция Ленгмюра). Экспериментальные изотермы адсорбции [14] представлены на рис. 2.

Расчет количества CO_2 для однослойного покрытия. Для однослойной адсорбции необходимо, чтобы площадь поверхности исследуемых сорбентов была достаточной для монослойного покрытия. Для исследуемой адсорбции рассчитано количество углекислого газа, требуемого для полного покрытия поверхности сорбента в один слой газа q_{mono} по формуле:

$$q_{\text{mono}} = \frac{S}{\sigma N_A},$$

где $\sigma = 21.8 \text{ \AA}^2$ – площадь поперечного сечения молекулы CO_2 [15], S – площадь поверхности адсорбентов, N_A – число Авогадро. Площадь поверхности исследуемых сорбентов взята из работы [14].

$$q_{\text{mono}} = \frac{1781}{21.8 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 13.57 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \quad [\text{для } \text{Cu}_3(\text{BTC})_2].$$

$$q_{\text{mono}} = \frac{345}{21.8 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 2.63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \quad [\text{для MOF-2}].$$

Таблица 1. Характеристики исследуемых адсорбентов

Table 1. Characteristics of the investigated adsorbents

Адсорбент	Поглощение CO ₂ (ммоль/г) при 42 бар [14]	Площадь поверхности S, (м ² /г) [14]	q _{моно} , ммоль/г
Cu ₃ (BTC) ₂	10.6	1781	13.57
MOF-2	3.2	345	2.63
MOF-74	10.4	816	6.22

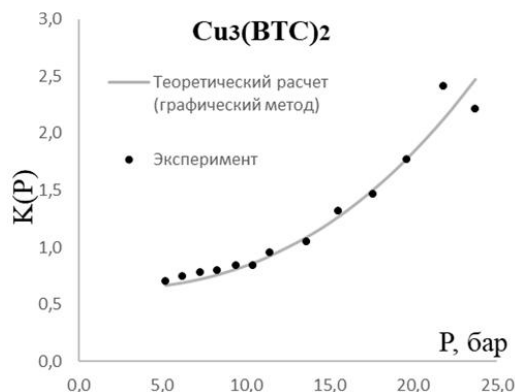


Рис. 3. Зависимость $K(P)$ системы Cu₃(BTC)₂ - CO₂, рассчитанная по формуле (6) (точки) и (10) (сплошная линия): для двух значений q_m . $K(P)$ рассчитано по формуле (6) с использованием значений максимальной экспериментальной загрузки, а также по формуле (10) с использованием параметров, найденных графически. Данные приведены в Табл.2

Fig. 3. Dependence $K(P)$ of the Cu₃(BTC)₂ - CO₂ system, calculated using the formula (6) (dots) and (10) (solid line): for two values of q_m . $K(P)$ is calculated by formula (6) using the values of the maximum experimental load, as well as by formula (10) using the parameters found graphically. The data is shown in Table 2.

$$q_{\text{моно}} = \frac{816}{21.8 \cdot 10^{-20} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 6.22 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г} \\ \text{[для MOF-74].}$$

Значения $q_{\text{моно}}$ для Cu₃(BTC)₂ достаточно близки к загрузке CO₂ при максимальном давлении (табл. 1). Таким образом, площадь поверхности сорбента достаточна для однослойного покрытия, адсорбция углекислого газа на Cu₃(BTC)₂ является однослойной и для интерпретации изотермы адсорбции можно применить формулы (7), (10) и сформулированный выше экспериментальный критерий кластеризации.

Для MOF-2 и MOF-74 поглощение CO₂ при 42 бар (максимальное давление) превышает количество молекул углекислого газа в первом слое адсорбента (табл. 1). Для данной системы необходимо использовать модель многослойной адсорбции (11).

Расчет концентрационной функции системы Cu₃(BTC)₂ – CO₂. В этом разделе на рис. 3 представлена зависимость кон-

центрационной функции $K(P)$ от давления, рассчитанная по формулам (6) (экспериментальная функция) и (10) (теоретическая функция) однослойной адсорбции CO₂ на Cu₃(BTC)₂. При расчете по формуле (10) использованы коэффициенты равновесия, представленные в табл. 2. Точками на рис. 3 представлены экспериментальные зависимости, рассчитанные по формуле (6), линией представлена концентрационная функция с параметрами K_1 , K_n и n , определенными графическим методом для сорбента Cu₃(BTC)₂ (табл. 2).

Как следует из рис. 3 концентрационная функция $K(P)$ существенно возрастает по мере увеличения давления, что позволяет сделать вывод о кластеризации молекул CO₂ при однослойной адсорбции на Cu₃(BTC)₂. Структура образующихся при адсорбции кластеров проанализирована в следующем разделе.

Таблица 2. Параметры изотерм адсорбции для кластерной модели

Table 2. Parameters of adsorption isotherms for the cluster model

	q_m , ммоль/г	n	K_1	K_n	R^2	m_n
$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$						
граф*	10.70	3.491	0.621	0.0007	0.9993	
МНК**	10.76	3.028	0.621	0.0020	0.9996	
MOF-2						
МНК***	3.00	2.52	0.278	1.2862e-03	0.9982	2.07
MOF-74						
МНК***	6.65	2.03	1.748	0.1909	0.9997	1.21

*Линеаризация уравнения (7); ** МНК для модели однослойной адсорбции; ***МНК для модели многослойной адсорбции

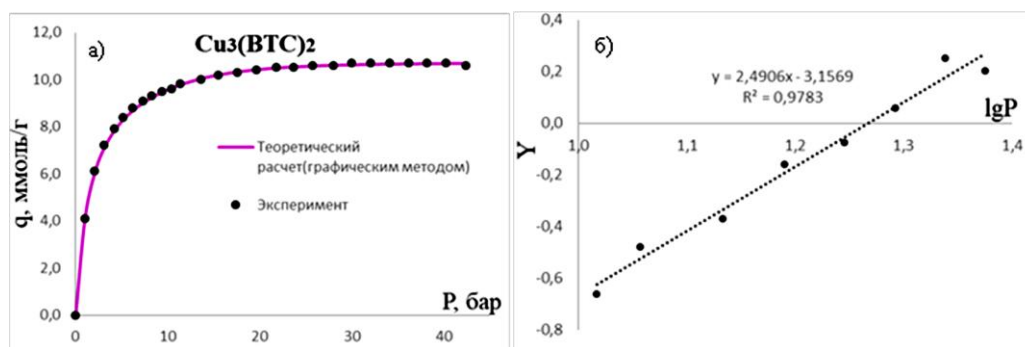


Рис. 4. (а) Экспериментальная (точки) [14] и рассчитанная (сплошная линия) изотермы адсорбции углекислого газа на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ с параметрами, определенными графическим методом; (б) изотерма адсорбции CO_2 на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в координатах линейной формы.

Fig. 4. (a) Experimental (dots) [14] and calculated (solid line) isotherms of carbon dioxide adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ with parameters determined by the graphical method; (b) isotherms of CO_2 adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ in linear coordinates.

Определение параметров изотерм адсорбции. Система $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2 - \text{CO}_2$. Для данной системы изотерма адсорбции аппроксимировалась упрощенным уравнением кластерной адсорбции (7). Параметры изотермы найдены графическим методом и методом наименьших квадратов (МНК) из условия наилучшего согласования экспериментальной изотермы и уравнения (7). Для графического определения параметров изотермы адсорбции CO_2 на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ на рис.4а построен график зависимости функции $Y = \lg\left(\frac{q}{q_m - q} \frac{1}{P} - K_1\right)$ от $\lg P$ для средней части изотермы адсорбции. Данная зависимость $Y(P)$ представлена на рис.4б.

Параметры изотермы, найденные графическим методом представлены в табл. 2. В этой же таблице представлены параметры исследуемой изотермы, найденные методом наименьших квадратов.

Особенность применения МНК в обработке данных – это минимизация суммы квадратов отклонений теоретической изотермы (7) от экспериментальной для получения наилучших параметров модели с применением численных и аналитических методов. В работе нахождение параметров (7) методом МНК осуществлено с помощью программы Datafit. Параметры, найденные графически и методом МНК близки друг к другу, хотя отличия имеются и изотермы с параметрами МНК лучше воспроизводят экспериментальные изотермы, что следует из анализа величин R^2 (табл. 2). Поскольку параметр изотермы n в (7) означает число мономеров CO_2 в кластерах сорбата, из (7) следует, что сорбат адсорбируется на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ в форме мономеров и кластеров из 3-4 молекул в первом слое сорбента.

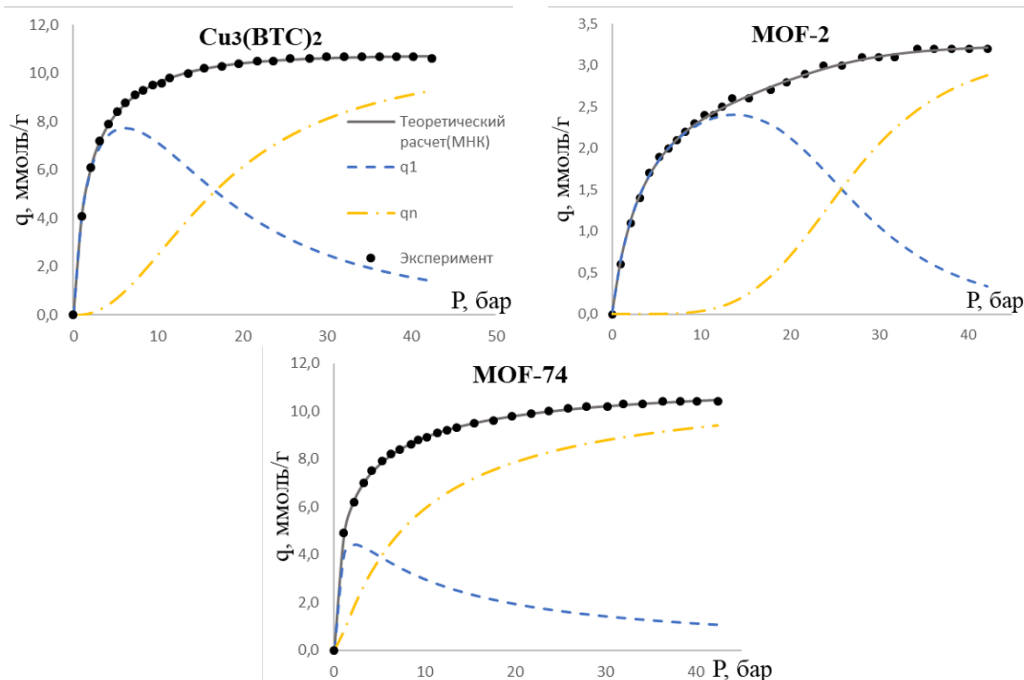


Рис. 5. Экспериментальные (точки) [14] и рассчитанные (сплошная линия) изотермы адсорбции углекислого газа на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(7)$; MOF-2, MOF-74 (11); с параметрами, найденными МНК, а также разложение изотерм на парциальные вклады: q_1 и q_n – вклады в изотермы адсорбции мономеров и кластеров соответственно.

Fig. 5. Experimental (dots) [14] and calculated (solid line) isotherms of carbon dioxide adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(7)$; MOF-2, MOF-74 (11); with parameters found by OLS, as well as decomposition of isotherms into partial contributions: q_1 and q_n – contributions to the adsorption isotherms of monomers and clusters, respectively.

Системы MOF-74 и MOF-2– CO_2 . Для данных систем изотермы адсорбции аппроксимировались упрощенным уравнением многослойной адсорбции (11), параметры которого найдены методом МНК и представлены в таблице 2.

Поскольку n означает число молекул в сорбированных кластерах, а m_n – число молекул в первом слое, из табл. 2 следует, что на MOF-2 формируются кластеры ~ из 2-3 молекул ($n=2.52$), 2 из которых лежат в 1 слое ($m_n=2.07$), т.е. адсорбция близка к однослойной. Это согласуется с незначительным различием максимального поглощения (3.2 ммоль/г) и количества CO_2 , требуемого для покрытия поверхности в один слой $q_{\text{моно}}$ (2.63 ммоль/г), табл. 1.

Для MOF-74 значения $n=2.03$ и $m_n=1.21$ (табл. 2) свидетельствуют о том, что на поверхности в основном находятся кластеры из 2 молекул с 1-2 молекулами

в первом слое, имеется незначительное число кластеров из 3-х молекул с 1-2 молекулами в первом слое.

Изотермы адсорбции могут быть разложены на парциальные вклады, что представлено на рис. 5 для изотерм с параметрами, найденными методом МНК. Пунктирная линия (q_1), рис. 5, представляет вклад в адсорбцию мономеров, пунктирная линия с точками (q_n) отражает вклад кластеров. Таким образом, в области низких давлений адсорбируются отдельные молекулы углекислого газа, что показывают парциальные вклады q_1 в изотерму адсорбции на рис. 5, в области высоких давлений на поверхности формируются кластеры сорбата, кривая q_n .

Заключение

Извлечение CO_2 из дымовых газов в настоящее время является ключевым вопросом защиты окружающей среды. Его

эффективное извлечение адсорбцией под давлением металлоорганическими каркасами, выявленное в литературе, обуславливает задачу исследования сорбционных взаимодействий MOFs с данным парниковым газом.

В работе модель кластерной адсорбции применена к интерпретации изотерм адсорбции углекислого газа на MOF-2, MOF-74 и $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Наиболее эффективным сорбентом из исследованных для целей улавливания CO_2 является $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. Показано, что углекислый газ адсорбируется на исследованных MOFs в форме мономеров и кластеров различных размеров. Адсорбция в форме мономеров имеет место при низких давлениях, при высоких давлениях на поверхности в основном находятся кластеры сорбата, что следует из анализа расчета парциальных вкладов в адсорбцию.

При адсорбции на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ формируется 1 слой сорбата, кластеры сорбата состоят из 3-4 молекул. Кластеризация сорбата на $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ подтверждена расчетом зависимости экспериментальной концентрационной функции $K(P)$ от давления, возрастание которой при увеличении давления подтвердило наличие на по-

верхности кластеров сорбата. Равновесные параметры адсорбции и число молекул кластерах найдены графически и методом наименьших квадратов, результаты обоих методов хорошо согласуются друг с другом.

Равновесные параметры адсорбции и число молекул в кластерах сорбата при адсорбции на MOF-2 и MOF-74 найдены методом наименьших квадратов. Показано, что в этом случае адсорбция является двухслойной. На MOF-2 формируются кластеры ~ из 2-3 молекул углекислого газа, из которых ~ 2 молекул лежат в 1 слое и ~ 1 молекула во втором, т.е. адсорбция близка к однослойной. На поверхности MOF-74 в основном находятся кластеры из 2 молекул с 1-2 молекулами в первом слое. Для более точного определения структуры кластеров систем MOF-74 и MOF-2 – CO_2 необходимы дополнительные исследования.

Конфликт интересов

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

4. Safaei M., Foroughi M. M., Ebrahimipour N., Jahani S., Omidi A., Khatami M. / A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *Trends Anal. Chem.* 2019; 118: 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>

5. Saura-Sanmartin A., Pastor A., Martinez-Cuezva A., CutillasFont G., Alajarin M., Berna J. Mechanically interlocked molecules in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 2022; 51: 4949-4976. <https://doi.org/10.1039/D2CS00167E>

6. Maia R.A., Louis B., Gao W., Wang Q. CO_2 adsorption mechanisms on MOFs: a case study of open metal sites, ultra-microporosity and flexible framework. *React. Chem. Eng.* 2021; 6: 1118-1133. <https://doi.org/10.1039/D1RE00090J>

Список литературы/References

1. Resnik K.P., Yeh J.T., Pennline H.W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO_2 , SO_2 and NO_x . *Int. J. Environ. Technol. Manage.* 2004; 4(1): 89-104. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2004.004634>

2. Yeh J.T., Resnik K.P., Rygle K., Pennline H.W. Semibatch absorption and regeneration studies for CO_2 capture by aqueous ammonia. *Fuel Process. Technol.* 2005; 86(10): 1533-1546. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.01.015>

3. Furukawa H., Cordova K. E., O'Keeffe M., Yaghi O. M. The Chemistry and Applications of Metal Organic Frameworks. *Science*. 2013; 341: 974-988. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>



7. Mahdavi H., Robin A., Eden N.T. Engineering Insights into Tailored Metal-Organic Frameworks for CO₂ Capture in Industrial Processes. *Langmuir*. 2024; 40(33): 17387-17395. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01500>
8. Gheytnazadeh M., Baghban A., Habibzadeh S. Towards estimation of CO₂ adsorption on highly porous MOF-based adsorbents using Gaussian process regression approach. *Sci. Rep.* 2021; 11: 15710. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-95246-6>
9. Butyrskaya E.V. Single-layer cluster adsorption model and its application for the estimation of the CO₂ structure on metal-organic frameworks. *Mater. Today Commun.* 2022; 33: 104327. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104327>
10. Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A. Cooperative model of the histidine and alanine adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2019; 143: 276-287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.086>
11. Zapryagaev S.A. Cluster model of the step-shaped adsorption isotherm in metal-organic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021; 322: 111146. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111146>
12. Le, D.T., Butyrskaya, E.V., Eliseeva, T.V. Sorption Interaction between Carbon Nanotubes and Histidine Enantiomers in Aqueous Solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2021; 95: 2280-2286. <https://doi.org/10.1134/S003602442111011X>
13. Butyrskaya E. Understanding the mechanism of monolayer adsorption from isotherm. *Adsorption*. 2024; 30: 1395-1406. <https://doi.org/10.1007/s10450-024-00512-4>
14. Millward A.R., Yaghi O.M. Metal-Organic frameworks with exceptionally high capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 2005; 127: 17998-17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>
15. McClellan A.L., Harnsberger I.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* 1967; 23: 577-599.

Информация об авторах / Information about the authors

Е.В. Бутырская – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

E.V. Butyrskaya – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

А.А. Пашенко – студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Российская Федерация

A.A. Pashenko – student of the Faculty of Chemistry, Voronezh State University, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 08.02.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 08.02.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13043

Контактно-разностный метод измерения электропроводности в оценке транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран разного срока службы в промышленном электродиализаторе

Ольга Анатольевна Козадерова[✉], Лилия Александровна Синяева, Ярославла Станиславовна Хухаркина

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия,
kozaderova-olga@mail.ru[✉]

Аннотация. Рассмотрены основные особенности, преимущества и недостатки различных методов определения электрической проводимости ионообменных мембран. Проведена оценка транспортно-структурных характеристик гетерогенных катионо- и анионообменных мембран Ralex CM-PES и Ralex AM-PES разного срока использования в промышленном электродиализаторе по данным измерения их электрохимического импеданса, найденного контактно-разностным методом, разработанным и модифицированным профессором В.А. Шапошником. Исследуемые в работе мембраны в течение продолжительного времени эксплуатировались в промышленном электродиализаторе в режиме концентрирования/обессоливания многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Найдено, что при увеличении срока использования ионообменных мембран в электродиализном аппарате их электропроводность растет, имеет место также увеличение проводимости гелевой фазы мембраны от 0.39 до 0.56 См/м для катионообменных, от 0.35 до 0.50 См/м для анионообменных образцов соответственно. Уменьшение при этом обменной емкости мембран и рост их влагосодержания позволяет говорить об увеличении вклада внутреннего раствора в величину электропроводности композитной мембраны, что подтверждается оценкой транспортно-структурных параметров мембран, полученных из концентрационных зависимостей их удельной электропроводности в растворах хлорида натрия в рамках расширенной трехпроводной модели. Наиболее значимо найденные закономерности проявляются для анионообменной мембраны Ralex AM-PES пятилетнего срока службы.

Ключевые слова: контактно-разностный метод, гетерогенные ионообменные мембраны, транспортно-структурные параметры.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00557, <https://rscf.ru/project/25-29-00557/>

Для цитирования: Козадерова О.А., Синяева Л.А., Хухаркина Я.С. Контактно-разностный метод измерения электропроводности в оценке транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран разного срока службы в промышленном электродиализаторе // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 316-327. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043>

Original article

Contact-difference method for measuring electrical conductivity in determination of the transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes of different service life in an industrial electrodialyzer

Olga A. Kozaderova[✉], Lilia A. Sinyayeva, Yaroslava S. Khukharkina

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,
kozaderova-olga@mail.ru[✉]

© Козадерова О. А., Синяева Л. А., Хухаркина Я. С., 2025

Abstract. The main features, advantages and disadvantages of various methods for determining the electrical conductivity of ion-exchange membranes are considered. The transport and structural characteristics of heterogeneous cation- and anion-exchange membranes of Ralex CM-PES and Ralex AM-PES membranes of different terms of use in an industrial electrodialyzer have been evaluated based on measurements of their electrochemical impedance found by the contact-difference method developed and modified by Professor V.A. Shaposhnik. These membranes have been used for a long time in an industrial electrodialyzer in the mode of concentration/desalination of multicomponent salt solutions – waste products from the production of complex mineral fertilizers. It was found that with an increase in the period of use of ion exchange membranes in an electrodialysis machine, their electrical conductivity increases, and there is also an increase in the conductivity of the gel phase of the membrane from 0.39 to 0.56 Cm/m for cation exchange samples, and from 0.35 to 0.50 Cm/m for anion exchange samples respectively. At the same time, a decrease in the exchange capacity of the membranes and an increase in their moisture content suggests an increase in the contribution of the internal solution to the electrical conductivity of the composite membrane, which is confirmed by an estimation of the transport and structural parameters of the membranes obtained from the concentration dependences of their specific electrical conductivity in sodium chloride solutions within the framework of an expanded three-wire model. The patterns found are most significant for the RalexAM-PES anion exchange membrane with a five-year service life.

Keywords: contact-difference method, heterogeneous ion-exchange membranes, transport and structural parameters.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation (RSF), project No. 25-29-00557, <https://rscf.ru/en/project/25-29-00557/>

For citation: Kozaderova O.A., Sinyaeva L.A., Khukharkina Ya.S. Contact-difference method for measuring electrical conductivity in determination of the transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes of different service life in an industrial electrodialyzer. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 316-327. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043>

Введение

Стабильность ионообменных мембран – один из важных аспектов для оценки эффективной работы современных электродиализных установок. При обработке в электродиализаторе (ЭД) многокомпонентных солевых растворов, таких как отходы производства минеральных удобрений, имеет место деградация ионообменных мембран (ИОМ), которая приводит к изменению технологических параметров мембранных установок и сокращению сроков их полезной эксплуатации [1]. Деградация ИОМ может быть связана с образованием осадков труднорастворимых солей; деформацией полимерной матрицы в связи с накоплением в порах мембранного материала таких осадков; изменением гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности и объема образцов в связи с появлением в их составе ионов с характерным для них количеством гидратной воды; вытеснением крупными противоионами воды из каналов и др. [2].

Важной характеристикой ионообменных мембран является их электропровод-

ность. Во-первых, это паспортная характеристика, которая применяется на предприятии-изготовителе для оценки качества получаемых мембран [3]. Во-вторых, знание электропроводности ИОМ необходимо для расчета энергетических затрат при ЭД и оценки экономической эффективности этого процесса [1, 4]. Рассчитанные по данным электропроводности с применением уравнения Нернста-Эйнштейна коэффициенты диффузии ионов в мембранах [5-7] необходимы при моделировании мембранного транспорта [8-11]. Из температурной зависимости электропроводности ИОМ по уравнению Аррениуса можно определить такую количественную характеристику процесса переноса заряда в мембране, как энергия активации электропроводности [6, 12, 13]. Данные по электропроводности ИОМ позволяют также найти числа переноса противоионов: это достигается привлечением расширенной трехпроводной модели [14-18] или комбинацией данных по удельной электропроводности ионообменных мембран с электродиффузионными коэффициентами противоионов и коионов в мембране [18]. Кроме этого, на

основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности ИОМ разработанные модели позволяют оценить транспортно-структурную организацию мембран и выявить пути переноса тока в гетерогенной системе [14-19].

Определение электропроводности ИОМ можно проводить на переменном или постоянном токе [20]. Несмотря на, казалось бы, большую практическую значимость постоянноточковых измерений (в связи с работой электродиализных аппаратов в гальваностатических условиях) наибольшее распространение получили переменноточковые методы, для которых не характерна электрохимическая и концентрационная поляризация. Можно выделить разностные, контактные и контактно-разностные методы измерения электропроводности ИОМ [21-23]. Разностный метод предполагает нахождение электрического сопротивления ячейки, заполненной раствором, с мембраной и без мембраны. По разности полученных сопротивлений находят сопротивление ИОМ. Разностный метод дает воспроизводимые результаты при концентрации внешнего раствора выше 0.01 моль/дм^3 , в то время как его применение в растворах, электропроводность которых ниже, чем электропроводность мембраны, приводит к значительному снижению точности измерений в связи с необходимостью нахождения электросопротивления ИОМ (малого значения) как разницы между двумя большими значениями. Для тестового определения проводимости ИОМ таким способом предпочтительно использование равновесного раствора в концентрации, близкой к концентрации солей в морской воде. Например, французский стандарт для испытания проводимости ионообменных мембран предполагает использование хлорида натрия 0.5 моль/дм^3 [24]. Однако при таких концентрациях равновесных растворов мембрана содержит не только подвижные противоions, но и доннановски сорбированный электролит с высокой концентрацией

коионов. В этих растворах электропроводность ИОМ в значительной степени зависит от природы, концентрации и подвижности ионов необменно сорбированного электролита, а не только от аналогичных характеристик противоions. Большое распространение получил дифференциально-разностный метод с применением ячейки пинцета [7, 25].

Недостатков, присущих разностному методу, лишен контактный метод. При оценке проводимости ИОМ с его применением образец мембраны помещается между двумя плоскими электродами, непосредственно с ней контактирующими; измеряется сопротивление мембраны, по которому затем рассчитывается электропроводность. Среди недостатков контактного метода следует отметить деформацию мембраны при сжатии, а также вклад сопротивлений контактов электрод/мембрана в измеренное значение проводимости образца. Ртутно-контактный метод позволяет избежать сжатия мембраны, а также существенно снизить межфазное электросопротивление электрод/раствор [21]. К недостаткам ртутного метода относят необходимость работы с токсичным металлом, а также зависимость точности данного метода от времени, затраченного на перенос образца из раствора в ячейку, которое не должно превышать 6-8 с для предотвращения подсыхания мембраны [22]. Тем не менее, ртутно-контактный метод активно используется для анализа характеристик ИОМ [15-18, 26-28]. Более того, он оказывается незаменимым при работе с мембранами, отличающимися сложной геометрией поверхности, например, с профилированными [27].

Особого внимания заслуживает контактно-разностный метод измерения сопротивления ионообменных мембран, предложенный в 1965 году В.А. Шапошником и Н.И. Исаевым [29]. Суть метода заключается в том, что контактным способом измеряется электросопротивление пары мембран и одной мембраны, затем

находится их разность, которая рассматривается как истинное сопротивление ИОМ, не содержащее сопротивлений контактов электрод/мембрана. Метод позволяет работать в предельно разбавленных растворах и получать характеристики мембраны в отсутствие необменно сорбированного электролита. К недостаткам метода относят неоднозначность поведения межмембранной границы раздела (вклад сопротивления мембрана-мембрана в измеряемое значение), а также проблему деформации мембраны при сжатии, характерную для контактного метода. Эти замечания потребовали дополнительных экспериментов, которые были проведены авторами метода. Так, в работе [30] Шапошником В. А. была усовершенствована конструкция ячейки для измерения проводимости мембраны: измерительные электроды были помещены в цилиндр, который можно было заполнять равновесным раствором, а также погружать в него теплообменник для термостатирования системы. Появление подвижного штока с платформой позволило оценить влияние давления на электросопротивление ИОМ. Показано, что давление на мембрану вплоть до 700 кПа не влияет на значение электрической проводимости ИОМ, которое во всем рассматриваемом диапазоне давления находится в пределах доверительного интервала. Кроме того, в работе [30] обнаружено влияние частоты переменного тока на значения сопротивления двух и одной мембран, наиболее воспроизводимые результаты были получены в интервале 10-50 кГц. Измерения электрического сопротивления для равновесных концентраций раствора 10^{-3} М и ниже как функции количества мембран в стопке, зажатой между электродами, позволило показать минимальное влияние на истинное сопротивление одиночной мембраны границы мембрана/мембрана, так как полученная зависимость оказалась линейной. Нарушение ее линейности в растворах с концентрацией,

превышающей значения концентрации в точке изоэлектропроводности, было устранено введением кольца, которое размещалось в ячейке вокруг электродов для устранения возможности протекания тока через раствор электролита. Поздние работы В. А. Шапошника связаны с оценками возможности применения контактно-разностного метода в широком диапазоне частот переменного тока [31, 32]. В исследовании [31] контактно-разностным методом проведено измерение электрического сопротивления пакетов монополярных ионообменных мембран в диапазоне частот переменного тока 0-5 кГц. Показано экспоненциальное увеличение удельной электропроводности с ростом частоты, построены зависимости, которые позволяют по экспериментальным значениям получать эмпирические функции. Экстраполяция низкочастотных зависимостей удельных электропроводностей на нулевую частоту позволила получить значение ИОМ, которое отличается от удельной электропроводности, измеренной при 1 кГц, в 5.3 раза. Это принципиально важно для оценки энергозатрат при электродиализе, особенно если принимать во внимание, что в промышленном ЭД используется несколько сотен ИОМ. Снижение удельной электропроводности при применении постоянного тока авторы объясняют наличием тормозящих эффектов, аналогичных электрофоретическому и релаксационному эффектам в растворах электролитов. В работе [32] проведено сравнение контактно-разностного и контактного методов измерения проводимости мембраны. Показано, что при бесконечном разбавлении проводимость ионообменной мембраны с высокой точностью можно измерить только контактно-разностным методом в равновесии с сильно разбавленными растворами электролитов. Обсуждается зависимость измеренной удельной электропроводности и импеданса ионообменных мембран от кон

Таблица 1. Состав сточных вод производства комплексных минеральных удобрений [40, 41]
Table 1. The composition of wastewater from the production of complex mineral fertilizers [40, 41]

Наименование компонента	Концентрация, мг/дм ³	Наименование компонента	Концентрация, мг/дм ³
Ca ²⁺	0.9-6.7	F ⁻	3.2 – 92.3
Mg ²⁺	0.2-3.8	Cl ⁻	1.7-7.5
NH ₄ ⁺	50-200	NO ₃ ⁻	20-120
Fe ²⁽³⁾⁺	0.01-0.25	NO ₂ ⁻	0.24-13.1
Cu ²⁺	0.0378	PO ₄ ³⁻	0.2-2.0
Zn ²⁺	до 0.05	SO ₄ ²⁻	3.1-11.8

центрации, температуры, зарядовых чисел противоионов и частоты переменного тока. В исследовании [33] контактно-разностным методом был измерен импеданс катионо- и анионообменных мембран в растворах электролитов с ионами различного заряда, в том числе многозарядными, в широком диапазоне концентраций. Найдено, что проводимость катионообменной мембраны уменьшается с увеличением заряда противоионов. Удельная проводимость анионообменных мембран при бесконечном разбавлении остается постоянной, что авторы связывают с переходом многозарядных противоионов в нейтральной среде в однозарядные.

Таким образом, контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран продолжает оставаться востребованным в электрохимии мембранных процессов [5, 8, 34-39] и активно применяется, совершенствуется и развивается учениками и последователями Владимира Алексеевича Шапошника.

Цель настоящей работы – оценка транспортно-структурных характеристик гетерогенных ионообменных мембран Ralex CM-PES и Ralex AM-PES разного срока использования в промышленном электродиализаторе по данным их электропроводности, найденной контактно-разностным методом.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использованы серийно выпускаемые АО «Мега» (Чехия)

катионо- и анионообменные мембраны Ralex CM-PES и Ralex AM-PES [3]. Это мембраны разного срока службы (в течение одного года и пяти лет) в промышленном электродиализаторе, которые эксплуатировались в режиме концентрирования/обессоливания многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Состав таких сточных вод приведен в таблице 1 [40, 41]. pH обрабатываемых растворов находится в диапазоне 6,5-8,5. В настоящей работе для мембран применялись следующие обозначения: катионообменные – Ralex C, анионообменные – Ralex A с индексами «new», «1», «2», которые отвечают новым образцам, не принимающим участие в ЭД процессе; мембранам, прослужившим один год; мембранам, прослужившим пять лет соответственно. Мембраны разделяли камеры обессоливания и концентрирования в аппарате с двухкамерной элементарной ячейкой. Работа электродиализатора проходила в допредельных токовых режимах. После извлечения мембран из электродиализатора их промывали в дистиллированной воде, мягкой губкой очищали поверхность. Хранили мембраны в дистиллированной воде. После этого проводили необходимые исследования.

Методы исследования. В настоящей работе применяли контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран [29, 30]. Импеданс мембран регистрировали при помощи импедансметра Tesla BM-507 на частоте 100 кГц в ячейке, схема которой

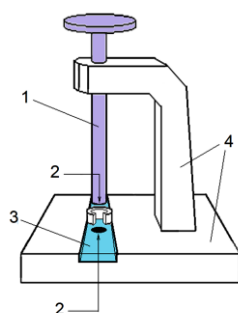


Рис.1. Схема ячейки для измерения импеданса ионообменных мембран: 1 – подвижный металлический шток, 2 – платиновые электроды, 3 – желоб для раствора электролита; 4 – основание и штатив из плексигласа

Fig. 1. Diagram of a cell for measuring the impedance of ion exchange membranes: 1 – movable metal rod, 2 – platinum electrodes, 3 – trench for electrolyte solution; 4 – base and tripod made of plexiglass

показана на рисунке 1. Платиновые электроды размещаются в желобе, заполненном либо раствором NaCl заданной концентрации, либо водой. Одна или две мембраны зажимались между электродами, определялся их электрохимический импеданс. Сопротивление одиночной мембраны (R_m) находили как активную составляющую импеданса, полученного векторной разницей импедансов двух и одной мембран. Эксперимент проводили при 25°C. Перед исследованием образцы приводили в равновесие с дистиллированной водой или растворами хлорида натрия заданной концентрации (диапазон концентраций 0.03-0.50 моль/дм³) для получения концентрационной зависимости проводимости и возможности применения комбинированной трехпроводной модели [42]. Удельную электропроводность ИОМ находили из данных по их сопротивлению:

$$k = \frac{d}{R_m \cdot S_m}, \quad (1)$$

где d – толщина мембраны, м; Ом; S_m – рабочая площадь мембраны, м².

Влагосодержание ИОМ (W , %) измеряли методом воздушно-тепловой сушки образцов мембран при 70°C до постоянной массы. Значение W определяли как отношение потери массы образца при высушивании к его массе в набухшем состоянии. По известным значениям влагосодержания и обменной емкости мембран

находили удельную влагоемкость (n_w , моль Н₂О/моль фикс. групп). Методики кондиционирования мембран, а также определения их обменной емкости и влагосодержания описаны в [14].

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены результаты определения обменной емкости, влагосодержания и удельной влагоемкости мембран. Анализ данных показывает, что обменная емкость мембран RalexC₁, RalexC₂ и RalexA₁ не сильно изменяется по сравнению с RalexC_{new} и RalexA_{new}, но для RalexA₂ наблюдается довольно значимое уменьшение, что связывают с трансформацией функциональных групп ИОМ и изменением их состава [12]. В то же время отмечается рост удельной влагоемкости мембран в рядах RalexC_{new} < RalexC₁ ≈ RalexC₂, RalexA_{new} < RalexA₁ < RalexA₂, что может быть связано как с разрушением сшивающего цепи полистирола кросс-агента, так и с увеличением размера пор по причине накопления в мембране осадков неорганических веществ, а также появлением противоионов, более гидратированных, чем противоионы в RalexC_{new} и RalexA_{new}, с которыми проводится сравнение.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости удельной электропроводности изучаемых мембран в растворах хлорида натрия. Электропроводность

Таблица 2. Обменная емкость, влагосодержание и удельная влагоемкость ионообменных мембран

Table 2. Exchange capacity, moisture content (W) and specific moisture capacity of ion exchange membranes

Параметр	RalexC _{new}	RalexC ₁	RalexC ₂	RalexA _{new}	RalexA ₁	RalexA ₂
Обменная емкость, ммоль/г сух. мембр.	1.6±0.1	1.7±0.1	1.6±0.1	1.5±0.1	1.5±0.1	1.2±0.1
W, %	28 ± 1	35 ± 2	33 ± 3	25 ± 1	30 ± 1	32 ± 1
n _W моль H ₂ O/моль функц. групп	12.4	15.8	15.3	11.6	14.5	19.5

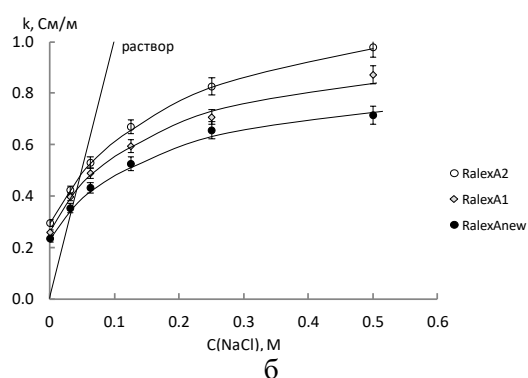
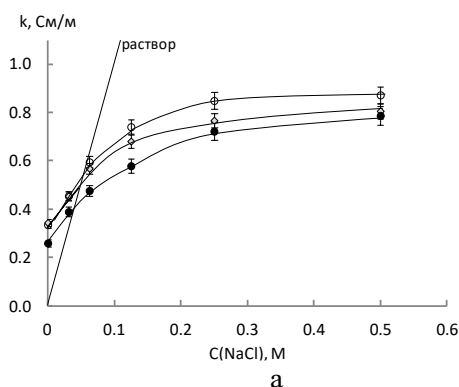


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран в растворах хлорида натрия: а – катионообменные мембраны; б – анионообменные
Fig. 2. Concentration dependence of the specific electrical conductivity of ion-exchange membranes in sodium chloride solutions: a – cation exchange membranes; б– anion exchange membranes

образцов по мере увеличения времени эксплуатации мембран в промышленном ЭД аппарате растет, что симбатно изменению их влагосодержания. Анализ изменения электропроводности гелевой фазы мембран (электропроводность образцов, найденная в точке изоэлектропроводности, при равенстве величин удельной электропроводности равновесного раствора и мембраны) показывает рост проводимости с увеличением срока службы ИОМ в электродиализаторе. Антибатное электропроводности гелевой фазы изменение обменной емкости говорит о структурных изменениях матрицы ионообменника в составе мембраны по причине разрушения сшивающего агента – дивинилбензола, а также об увеличении влагоемкости гелевой фазы.

Зависимость «удельная электропроводность ионообменной мембраны/концентрация раствора хлорида натрия» обрабатывали с применением расширенной трехпроводной модели, что позволило найти структурные (f_1 , f_2 , α) и геометрические (a , b , c , d , e) параметры образца ИОМ [42]. Относительные значения этих параметров для RalexC₁, RalexC₂, RalexA₁ и RalexA₂ приведены на рис. 3. Они были получены нормированием абсолютных значений параметров на значения аналогичных параметров, найденных для мембран RalexC_{new} и RalexA_{new}. Параметр «b» соответствует доле тока, проходящего через гелевую фазу мембраны; «с» – межгелевому раствору; «а» – смешанному каналу гель – раствор, с долями раствора и геля «d» и «e» соответственно. Пара-

метры « f_1 » и « f_2 » – это объемные доли гелевой и межгелевой фаз; « α » – отражает взаимное расположение фаз в материале относительно направления тока и принимает значения от +1 (параллельное расположение) до -1 (последовательное). Предполагается, что ток через мембрану может протекать по трем параллельным каналам: а, б, с (рис. 3, д).

Для мембран RalexC₁, RalexC₂ и RalexA₁ можно отметить следующие общие закономерности. С увеличением времени эксплуатации мембран вклад переноса по каналу геля (параметр «б») и по смешанному каналу (параметр «а») не меняются, имеет место перераспределение путей переноса тока в смешанном канале: изменение параметров «д» и «е». Также следует отметить возрастание переноса тока по каналу раствора (параметр «с»). Для катионообменных мембран вы-

явлено увеличение параметра f_2 , характеризующего объемную долю межгелевых промежутков, заполненных электронейтральным равновесным раствором. Для анионообменных мембран пятилетнего срока службы f_2 , возрастает в два раза по сравнению с новым неиспользованным образцом такой мембраны. Параметры d, e и α для RalexA₂ также меняются наиболее значимо по сравнению с другими рассмотренными мембранами. Значение α , характеризующего взаимное расположение фаз геля и внутреннего раствора, для всех образцов изучаемых мембран больше нуля, принимает значения от 0.35 до 0.39 для катионообменных и от 0.40 до 0.62 для анионообменных мембран, что говорит о хаотичном распределении фаз.

Увеличение электропроводности мембран и рост их влагосодержания на фоне уменьшения обменной емкости был отмечен в работах [43, 44] для мембран МК-

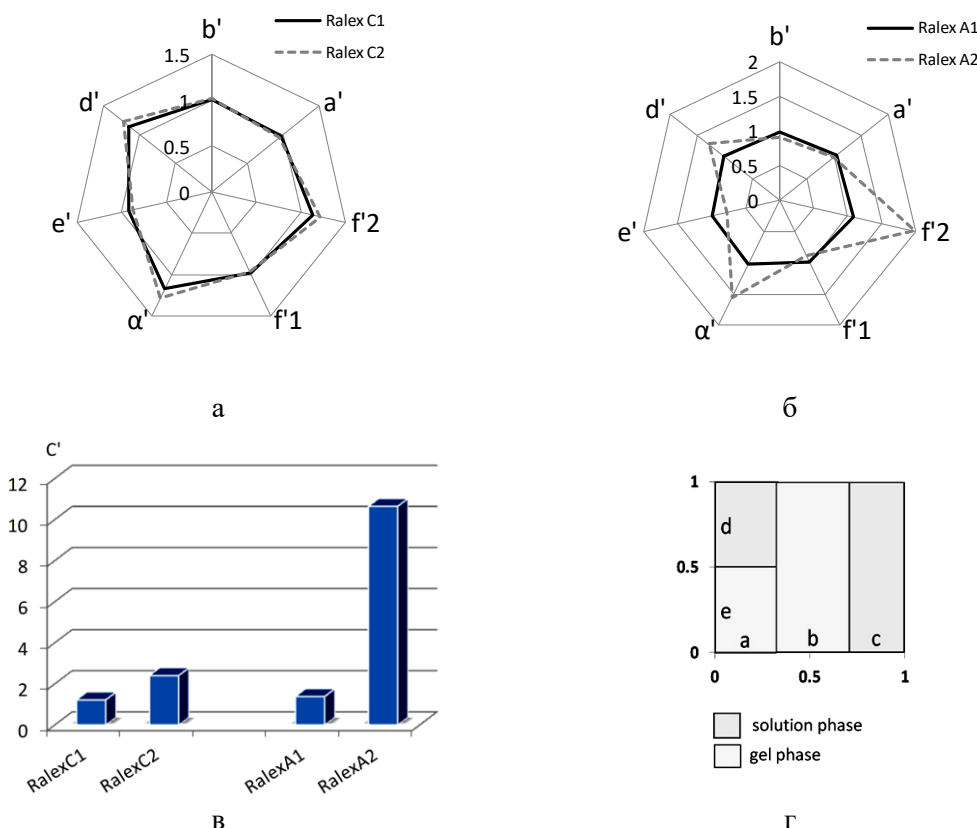


Рис. 3. Относительное изменение параметров расширенной трехпроводной модели (а, б, в); Схематическое изображение путей переноса тока в мембране (г).

Fig. 3. Relative change in the parameters of the extended three-wire model (а, б, в); Schematic representation of the current transfer paths in the membrane (г).

40 и МА-40 после их работы в промышленном электродиализаторе в режиме концентрирования/обессоливания природных вод. Исследования старения ИОМ в растворе NaClO [45] также показали рост электропроводности катионообменных образцов МК-40 и CMX-SB (в 1.6 раз и 1.2 раза соответственно), потерю ионообменной емкости и увеличение поглощения воды, что авторы связывают со структурными изменениями.

Заключение

Контактно-разностным методом определена электропроводность ионообменных мембран RalexCM-PES и RalexAM-PES после их эксплуатации в промышленных электродиализных аппаратах, работающих в режиме концентрирования/обессоливания сточных вод производства комплексных минеральных удоб-

рений. Увеличение времени использования мембран приводит к росту как общей электропроводности мембраны, так и гелевой фазы композитного мембранного материала на фоне увеличения влагосодержания и уменьшения обменной емкости. Наиболее значимо эти изменения проявляются для анионообменной мембраны пятилетнего срока эксплуатации. Проведена оценка транспортно-структурных параметров мембран в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости, которая показала увеличение вклада внутреннего раствора в величину электропроводности 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.

Список литературы/References

1. Bilad M.R., Giwa A., Abdullah R., Bakar M.S.A., Technoeconomic and life cycle assessments of electrochemical membrane technology, *Electrochemical Membrane Technology*, 2024; 465-488. <https://doi.org/10.1016/b978-0-443-14005-1.00011-8>
2. Solonchenko K., Kirichenko A., Kirichenko K. Stability of Ion Exchange Membranes in Electrodialysis, *Membranes*, 2023; 13(1): 52. <https://doi.org/10.3390/membranes13010052>
3. RALEX® ion exchange membranes <https://www.mega.cz/membranes/#what-we-do>
4. Pervov A.G., Chukhin V.A., Mikhailin A.V. Raschet, proektirovanie i primeneniye elektrodializnykh (elektromembrannykh) ustanovok po demineralizatsii vody Moskva, NIU MGSU, 2012, 88 p. (In Russ.)
5. Kozaderov O.A., Kozaderova O.A., Chernova V.Yu. Sorption characteristics and electrical conductivity of anion-exchange membranes in lactic acid solutions, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie*

protsessy, 2023; 23(1): 18-27. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/10990> (In Russ.)

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

7. Dammak L., Lteif R., Bulvestre G., Pourcelly G., Auclair B., Determination of the diffusion coefficients of ions in cation-exchange membranes, supposed to be homogeneous, from the electrical membrane conductivity and the equilibrium quantity of absorbed electrolyte, *Electrochimica Acta*, 2001; 47: 451-457. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00743-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00743-5)

8. Kozaderova O.A., Kozaderov O.A., Niftaliev S., Electromass transfer in the system "cation exchange membrane-ammonium nitrate solution", *Membranes*, 2022; 12(11): 1144. <https://doi.org/10.3390/membranes12111144>

9. Kislyi A.G., Kozmai A.E., Mareev S.A., Ponomar M.A., Anokhin D.V., Ivanov

- D.A., Umarov A.Z., Maryasevskaya A.V., Nikonenko V.V., Mathematical modeling of the transport characteristics of a pvdf-based cation-exchange membrane with low water content, *Journal of Membrane Science*, 2024; 707: 122931. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2024.122931>
10. Skolotneva E., Tsygurina K., Mareev S., Melnikova E., Pismenskaya N., Nikonenko V. High diffusion permeability of anion-exchange membranes for ammonium chloride: experiment and modeling, *International Journal of Molecular Sciences*, 2022; 23(10): 5872. <https://doi.org/10.3390/ijms23105782>
11. Gorobchenko A.D., Gil' V.V., Nikonenko V.V., Sharafan M.V., Matematicheskoe modelirovanie selektivnogo perenosa odnozaryadnykh ionov cherez mnogoslainuyu kompozitnuyu ionoobmennuyu membranu v protsesse elektrodializa, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2022; 12(6): 480-490. <https://doi.org/10.31857/S2218117222060049> (In Russ.)
12. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Shaposhnik V.A., Malykhin M.D., Electrochemical properties and structure of ion-exchange membranes upon thermochemical treatment, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014; (50)8: 789-797. <https://doi.org/10.1134/S102319351408014X>
13. Shaposhnik V.A. Activation energies of ion exchange processes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(5): 622-629. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10683> (In Russ.)
14. Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Falina I.V., Shkirskaya S.A., Membrannaya elektrokimiya. Krasnodar, Kubanskii gosudarstvennyi universitet, 2015, 290 p. (In Russ.)
15. Vasil'eva V.I., Meshcheryakova E.E., Chernyshova O.I., Brovkina M.A., Falina I.V., Akberova E.M., Dobryden' S.V., Transport and structural characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes with varied dispersity of the ion exchanger, *Membranes and Membrane Technologies*, 2024; 6(2): 120-131. <https://doi.org/10.1134/S2517751624020082>
16. Meshcheryakova E.E., Brovkina M.A., Falina I.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M. The effect of the concentration of ion-exchange resin on the electrotransport properties of heterogeneous membranes, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2022; 22(4): 523-533. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10607> (In Russ.)
17. Demina O.A., Shkirskaya S.A., Kononenko N.A., Nazyrova E.V., Assessing the selectivity of composite ion-exchange membranes within the framework of the extended three-wire model of conduction, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2016; 52(4): 291-298. <https://doi.org/10.1134/S1023193516040030>
18. Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgoplov S.V., Timofeev S.V., Teoreticheskoe i eksperimental'noe issledovanie predel'nogo diffuzionnogo toka v sistemakh s modifitsirovannymi perflorirovannymi sul'fokationitovymi membranami, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021; 57(5): 283-300. <https://doi.org/10.31857/S0424857021050066> (In Russ.)
19. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranakh. Moskva, Nauka, 1996, 390 p.
20. Gnusin N.P., Dyomina O.A., Meshechkov A.I., Turjan I., Electrical conductance of ion-exchange membranes measured under alternating or direct current, *Soviet Electrochemistry*, 1985; 21: 1521-1529. (In Russ.)
21. Berezina N.P. Ehlektrokimiya membrannykh sistem. Krasnodar, Kubanskij gosudarstvennyi universitet, 2009, 137 p.
22. Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Larche C., Auclair B., Berezina N.P., Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001; 37: 328-335. (In Russ.)
23. Shaposhnik V.A. Kinetika ehlektrodializa. Voronezh, VGU, 1989, 176 p.

24. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B., Conductivité électrique membranaire, *European Polymer Journal*, 1999; 35(7) : 1187-1195.
25. Pasechnaya E.L., Ponomar M.A., Klevtsova A.V., Korshunova A.V., Sarapulova V.V., Pismenskaya N.D. Characteristics of Aliphatic and Aromatic Ion-Exchange Membranes After Electrodialysis Tartrate Stabilization of Wine Materials, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2024; 14(4): 317-332. <https://doi.org/10.31857/S2218117224040079>
26. Mel'nikov S.S., Ehlektroprovodnost' ionoobmennyykh membran v rastvorakh karbonovykh kislot, *Politematicheskij setevoy ehlektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2016; 124(10): 549-562. (In Russ.)
27. Pechenkina E.S., Bobrov M.N., Studying the influence of transition metal cations on the electrical conductivity of cation exchange membranes, *Himiya i khimicheskaya tekhnologiya. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv Izvestiya SPBGIT(TU)*, 2024; 69(95): 19-24. <https://doi.org/10.36807/1998-9849-2024-69-95-19-24>
28. Sheldeshov N., Zabolotskii V., Loza S. Electroconductivity of Profiled Ion-exchange Membranes, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2014; 4(4): 261-266. <https://doi.org/10.1134/S2218117214040087>
29. Isaev N.I., Shaposhnik V.A. K metodike opredeleniya ehlektroprovodnosti ionitovykh membran, *Zavodskaya laboratoriya*, 1965; 31(10): 1213-1215. (In Russ.)
30. Shaposhnik V.A., Emel'yanov D.E., Drobysheva I.V., Kontaktno-raznostnyy metod izmereniya ehlektroprovodnosti membran, *Kolloidnyy zhurnal*, 1984; 46(4): 820-822. (In Russ.)
31. Shaposhnik V.A., Anisimova N.O., Korovkina A.S. Electrical conductivity of multilayer monopolar ion-exchange membranes, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018; 18(3): 346-351. (In Russ.)
32. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical conductance studies on ion exchange membrane using contact-difference method, *Electrochimica Acta*, 2017; 231: 453-459. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.108>.
33. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. The dependence of electrical conductivity of ion-exchange membranes on the charge of counter ions, *Condensed Matter and Interphases*, 2014; 16(2): 129-133.
34. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Matchina K.S. Izuchenie processa perenosa toka v sisteme geterogennaya ionoobmennaya membrana-rastvor nitrata, *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2016; 18(2): 232-240.
35. Filippov A.N., Akberova E.M., Vasil'eva V.I. Study of the thermochemical effect on the transport and structural characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes by combining the cell model and the fine-porous membrane model, *Polymers*, 2023; 15(16): 3390. <http://dx.doi.org/10.3390/polym15163390>
36. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Kostylev D.V., Tzkhali A.A. Diagnostics of the structural and transport properties of an anion-exchange membrane ma-40 after use in electrodialysis of mineralized natural waters, *Membranes and Membrane Technologies*, 2019; 1(3): 153-167. <http://dx.doi.org/10.1134/S2517751619030077>
37. Yacev A.M., Akberova E.M., Goleva E.A., Vasil'eva V.I., Malykhin M.D. Diagnostika izmenenij mikrostruktury poverkhnosti i ob"ema sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri ehlektrodialize sil'nomineralizirovannykh prirodnykh vod, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017; 17(2): 313-322. (In Russ.)
38. Kharina A., Eliseeva T. Tyrosine amino acid as a foulant for the heterogeneous anion exchange membrane, *Membranes*, 2023; 13(10): 844. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes13100844>
39. Kozaderova O.A. Chromium-modified heterogeneous bipolar membrane: structure, characteristics, and practical application in electrodialysis, *Membranes*, 2023;

13(2): 172. <http://dx.doi.org/10.3390/membranes13020172>

40. Niftaliyev S.I., Kouznetsova I.V., Peregoudov Yu.S., Okshin V.V., Melnik A.V. Prospects for utilization of sewage from the "FERTILIZERS" Open joint-stock company, *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii*, 2012; 5: 36-39.

41. Kozaderova O.A., Kim K.B., Niftaliyev S.I. Changes of physicochemical and transport characteristics of ion exchange membranes in the process of operation under demineralization of wastewater water production of nitrogen-containing mineral fertilizers, *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2018; 18(6): 873-883. (In Russ.)

42. Demina, O.A.; Kononenko, N.A.; Falina, I.V. New approach to the characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters, *Pet. Chem*, 2014; 54: 515-525.

43. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Goleva E.A., Jacev A.M., Chaj A.A. Izmenenie mikrostruktury i ekspluatatsionnyh

harakteristik sul'fokationoobmennoj membrany MK-40 pri elektrodialize prirodnogo vod, *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnyye i nejtronnyye issledovaniya*, 2017; 4: 49-56. <http://dx.doi.org/10.7868/S0207352817040199> (In Russ.)

44. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Kostylev D.V., Tzkhay A.A. Diagnostics of the structural and transport properties of an anion-exchange membrane MA-40 after use in electrodialysis of mineralized natural waters, *Membranes and Membrane Technologies*, 2019; 1(3): 153-167. <http://dx.doi.org/10.1134/S2517751619030077>

45. Garcia-Vasquez W., Ghalloussi R., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V., Grande D. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite, *Journal of Membrane Science*, 2014, 452: 104-116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.10.035>

Информация об авторах / Information about the authors

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

Л.А. Синяева – к. х. н., инженер кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

Я.С. Хухаркина – студент факультета Экологии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж, Россия

O.A. Kozaderova – Dr. Sci. (Chem.), Professor at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: kozaderova-olga@mail.ru

L.A. Sinyayeva – Cand. Sci (Chem.), Engineer at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: liliya.sinyayevavsu@mail.ru

Ya.S. Khukharkina – student at the Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, e-mail: yasslawaa@mail.ru

Статья поступила в редакцию 16.04.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 16.04.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.725:544.726.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13044

Влияние ультрадисперсных добавок на стадии синтеза ионообменной матрицы при получении катионо- и анионообменных волокнистых мембран Поликон на их структуру и свойства

Светлана Алексеевна Шкирская^{1✉}, Марина Михайловна Кардаш²,
Денис Владимирович Терин^{2,3}, Наталья Анатольевна Кононенко¹,
Ирина Владимировна Фалина¹, Екатерина Сергеевна Тихонова¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

³Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия,

shkirskaia@mail.ru[✉]

Аннотация. В настоящее время актуальной проблемой является получение новых ионообменных материалов. Перспективной основой для разработки и создания широкого ассортимента ионообменных материалов являются полимерные волокна. Сочетание различных типов волокнистых материалов и ионообменных матриц позволяет получать как катионо-, так и анионообменные мембраны с широким спектром свойств. Существенное влияние на структуру и свойства получаемых мембран оказывают условия синтеза ионообменной матрицы на поверхности и в структуре волокнистой основы. Эффективным направлением получения композиционных материалов с улучшенными свойствами является введение ультрадисперсных добавок различной природы при их поликонденсационном наполнении. В связи с этим целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств и пористой структуры серии катионо- и анионообменных мембран Поликон, полученных с использованием наночастиц (НЧ) различных неорганических веществ на стадии синтеза ионообменной матрицы.

Серия образцов композиционных ионообменных волокнистых мембран Поликон К формировалась путем синтеза бифункционального катионита с ионообменными группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$, получаемыми на основе *p*-фенолсульфокислоты и формальдегида на полиакрилонитрильной волокнистой основе. Серия композиционных мембран Поликон А получена поликонденсационным наполнением полиэфирных волокон ткани «Лавсановая фильтровальная ткань – ФЛ-4». Исходными компонентами мономеризационного состава при формировании полифункционального анионита смешанной основности, содержащего вторичные и третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группировки, являлись полиэтиленимин и эпихлоргидрин. В качестве допантов использовались оксидированные наночастицы Fe, Ni, Cu, B, Si.

В данной работе исследовано влияние природы наночастиц и их количественного содержания на удельную электропроводность мембран Поликон. Обнаружено, что независимо от природы и содержания НЧ в диапазоне 1.5-7.5 мас.%, мембраны имеют близкие значения удельной электропроводности. Показано, что содержание НЧ 1.5 масс.% является достаточным для обеспечения проводящих свойств мембран. Методом эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии подтверждена гетерогенность мембран Поликон на надмолекулярном и макроскопическом уровне, обусловленная многофазностью системы в результате объединения гидрофильных и гидрофобных компонентов при синтезе. Установлено, что высокая электропроводность мембран обусловлена большой пористостью образцов и наличием макропор, заполненных равновесным раствором электролита. При этом природа наночастиц оказывает большее влияние на электропроводность мембран Поликон, чем технология получения наночастиц. На основании полученной информации о селективных и проводящих свойствах мембран Поликон сделаны рекомендации о перспективности их применения в качестве наполнителей между гетерогенными ионообменными мембранами при получении глубоко деионизованной воды методом электродиализа.

Ключевые слова: волокнистые ионообменные мембраны, наночастицы, порометрия, электропроводность, селективность.



Для цитирования: Шкирская С.А., Кардаш М.М., Терин Д.В., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Тихонова Е.С. Влияние ультрадисперсных добавок на стадии синтеза ионообменной матрицы при получении катионо- и анионообменных волокнистых мембран Поликон на их структуру и свойства // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 328-341. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/13044>

Original article

The influence of ultradispersed additives in the process of synthesis of ion-exchange matrix in the production of cation- and anion-exchange fibrous Polikon membranes on their structure and properties

**Svetlana A. Shkirskaia¹✉, Marina M. Kardash², Denis V. Terin^{2,3},
Natalia A. Kononenko¹, Irina V. Falina¹, Ekaterina S. Tihonova¹**

¹Kuban State University, Krasnodar, Russian federation, shkirskaia@mail.ru✉

²Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian federation

³Saratov State University, Saratov, Russian federation

Abstract. The urgent problem nowadays is the production of new ion-exchange materials. A promising basis for the development and creation of a wide range of ion-exchange materials are polymer fibers. The combination of various types of fibrous materials and ion-exchange matrices allows obtaining both cation- and anion-exchange membranes with a wide range of properties. The structure and properties of the resulting membranes are significantly affected by the conditions of synthesis of the ion-exchange matrix on the surface and in the structure of the fibrous base. An effective direction for obtaining composite materials with improved properties is the introduction of ultradispersed additives of various natures during their polycondensation filling. In this regard, the purpose of this work was to study the physicochemical properties and porous structure of a series of cation- and anion-exchange Polikon membranes obtained using nanoparticles (NP) of various inorganic substances at the stage of synthesis of the ion-exchange matrix.

A series of samples of composite ion-exchange fibrous Polikon K membranes were formed by synthesizing a bifunctional cationite with ion-exchange $-\text{SO}_3\text{H}$ and $-\text{OH}$ groups, obtained on the basis of n-phenolsulfonic acid and formaldehyde on a polyacrylonitrile fibrous base. A series of composite Polikon A membranes were obtained by polycondensation filling of polyester fibers of the fabric "Lavsan filter fabric - FL-4". The initial components of the monomerization composition during the formation of a polyfunctional anionite of mixed basicity, containing secondary and tertiary amino groups and quaternary ammonium groups, were polyethyleneamine and epichlorohydrin. Oxidized nanoparticles of Fe, Ni, Cu, B, Si were used as dopants.

The influence of the nature of nanoparticles and their quantitative content on the specific electrical conductivity of Polikon membranes was studied in this work. It was found that regardless of the nature and content of NPs in the range of 1.5-7.5 wt. %, the membranes have close values of specific electrical conductivity. It was shown that the NP content of 1.5 wt. % is sufficient to ensure the conductive properties of the membranes. The method of reference contact porosimetry and electron microscopy confirmed the heterogeneity of Polikon membranes at the supramolecular and macroscopic levels, caused by the multiphase nature of the system as a result of combining hydrophilic and hydrophobic components during synthesis. It was found that the high electrical conductivity of the membranes is due to the high porosity of the samples and the presence of macropores filled with an equilibrium electrolyte solution. At the same time, the nature of nanoparticles has a greater effect on the electrical conductivity of Polikon membranes than the technology of obtaining nanoparticles. Based on the information obtained about the selective and conductive properties of Polikon membranes, recommendations were made about the prospects of their use as fillers between heterogeneous ion-exchange membranes in the production of deeply deionized water by electrodialysis.

Keywords: fibrous ion-exchange membranes, nanoparticles, porous structure, specific conductivity of Polikon membranes, selectivity.

For citation: Shkirskaia S.A., Kardash M.M., Terin D.V., Kononenko N.A., Falina I.V., Tihonova E.S. The influence of ultradispersed additives in the process of synthesis of ion-exchange matrix in the production of cation- and anion-exchange fibrous Polikon membranes on their structure and properties. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 328-341. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/13044>

Введение

Ионообменные полимерные мембраны успешно применяют для получения воды различного целевого назначения [1-3], очистки сточных вод и извлечения из них ценных компонентов методом электродиализа [4-7], получения ультрачистой воды методом мембранной емкостной деионизации [8-10]. В связи с этим, актуальной проблемой является получение новых ионообменных материалов. Перспективной основой для разработки и создания широкого ассортимента ионообменных материалов, в том числе мембран для различных областей применения, являются полимерные волокна. Проводя синтез ионообменной матрицы на поверхности и в структуре волокнистой основы, можно получить материалы с высокой обменной емкостью и сорбционной способностью, получившие общее название «Поликон». Сочетание различных типов волокнистых материалов и ионообменных матриц позволяет получать как катионо-, так и анионообменные мембраны с широким спектром свойств, обладающие рядом преимуществ по сравнению с ионообменными смолами или гетерогенными мембранами.

В качестве волокнистой основы успешно используются полиакрилонитрильное волокно, ткани из новолачных фенолформальдегидных волокон и полиэфирных волокон, формируемых из расплава полиэтилентерефталата или его производных [11]. Влияние природы волокнистой основы на структуру, проводящие и селективные свойства мембран было изучено на примере композиционных катионообменных мембран Поликон К, фенолсульфокатионитовая матрица которых была сформирована на полиакрилонитрильных, полиэфирных и новолачных фенолформальдегидных волокнах [12]. Получение анионообменных мембран Поликон А обычно осуществля-

ется путем поликонденсации полиэтилентерефталата с эпихлоргидрином на полиэфирном волокне.

Не менее важным, чем выбор перспективного волокнистого наполнителя и способа его предподготовки [13-15], является изучение влияния технологических параметров получения мембран из волокнистых материалов: давление прессования и продолжительность отверждения ионообменной матрицы. Такие исследования были выполнены для серии композиционных катионообменных мембран Поликон К [15] и показано, что варьирование давления прессования от 5 МПа до 20 МПа при изготовлении мембран практически не влияет на их ионную селективность.

Наиболее существенное влияние на структуру и свойства получаемых мембран оказывают условия синтеза ионообменной матрицы на поверхности и в структуре волокнистой основы. Так, эффективным направлением получения композиционных материалов с улучшенными свойствами является введение ультрадисперсных добавок различной природы при их поликонденсационном наполнении. Согласно [16], это влияет на скорость и глубину процессов синтеза и отверждения, что изменяет морфологию поверхности и внутреннюю структуру ионообменной матрицы.

В связи с этим целью данной работы являлось изучение физико-химических свойств и пористой структуры серии катионо- и анионообменных мембран Поликон, полученных с использованием наночастиц (НЧ) различных неорганических веществ на стадии синтеза ионообменной матрицы. В задачи работы входило определение оптимальной природы НЧ, а также их необходимого и достаточного количественного содержания для получения композиционных ионообменных мембран Поликон со стабильными и улучшенными свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Технологический процесс создания мембран заключался в предподготовке сырья, приготовлении мономеризационного состава и нанесении его на волокнистую основу, в дальнейшем проводили синтез и отверждение, тем самым формируя пространственную сетку катионитовой или анионитовой полимерной матрицы, как на поверхности, так и в объеме системы. Для получения готового материала со строгим соотношением содержания полимерной матрицы и волокна нами ранее были проведены предварительные экспериментальные исследования с расчетом материального баланса, на основе которых был разработан технологический процесс, при котором соотношение полимерной матрицы к волокнистой основе составляет 60 на 40 (массовых %) в готовой мембране.

Серия образцов композиционных ионообменных волокнистых мембран Поликон К формировалась путем синтеза бифункционального катионита с ионообменными группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$, получаемыми на основе п-фенолсульфокислоты и формальдегида на полиакрилонитрильной волокнистой основе (иглопробивной нетканый материал из полиакрилонитрильного (ПАН) волокна нитрон (ТУ 6-06-С-284-91, ГОСТ 30102-93) на основе тройного полимера ПАН, содержащего 92.3% (масс.) основного продукта – акрилонитрила (АН), 6.2% метилметакрилата, 1.5% итаконата натрия). ПАН волокна водо-нерастворимы, устойчивы к действию сильных кислот средней концентрации и органических растворителей, обладают биохимической стойкостью и высокой стойкостью к воздействию УФ-излучения. На этапе отверждения мембраны Поликон К подвергались прессованию при давлении 5 МПа.

Серия композиционных мембран Поликон А получена поликонденсационным наполнением полиэфирных волокон

ткани «Лавсановая фильтровальная ткань - ФЛ-4» (С-217, ГОСТ 26095-84, Россия). Исходными компонентами мономеризационного состава при формировании полифункционального анионита смешанной основности, содержащего вторичные и третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группировки, являлись полиэтиленамин (ТУ 6-02-594-85) и эпихлоргидрин (ГОСТ 12844-74). Выбор лавсановых волокон обусловлен их повышенной капиллярностью, экстремальной фитильностью и склонностью к предельной антибактериальности, устойчивостью к среде синтеза формирования анионитовой полимерной матрицы без потери механических свойств. В качестве допантов использовались оксидированные НЧ, полученные технологией «top down» по схеме плазменной переконденсации ультрадисперсных материалов в лаборатории ГНЦ РФ АО «ГНИ-ИХТЭОС» в низкотемпературной азотной плазме (4000-6000°C) с различной площадью удельной поверхности: Fe – 15, Ni – 16.3, Cu – 365, B – 94, Si – 60 и Si – 112.7 м²/г. Выбранные ультрадисперсные добавки имеют единичные размеры (20-45 нм), сферическую форму и оксидную пленку на своей поверхности [17]. На этапе формирования мембран в мономеризационный состав вводилось расчетное количество допанта. Полученные мембраны заливали насыщенным раствором NaCl для набухания, после этого они отмывались деионизованной водой для изучения их структурных характеристик и плотности. Для оценки удельной электропроводности мембраны приводились в равновесие с соответствующим раствором NaCl.

Методы исследования. Морфология и геометрия образцов исследовалась на аналитическом комплексе на базе растрового электронного микроскопа MIRA 2LMU (Чехия). Плотность полимера (ρ , г/см³) определялась методом гидростатического взвешивания. Обменную емкость

образцов определяли по измерению концентрации щелочи или кислоты при контакте с катионообменной мембраной в H^+ -форме или анионообменной мембраной в OH^- -форме соответственно. Удельная электропроводность исследованных образцов (κ , См/м), приведенных в равновесие с раствором NaCl определенной концентрации, рассчитывалась на основании измерения их электрического сопротивления на переменном токе ртутно-контактным методом [18].

Метод контактной эталонной порометрии (МЭКП), детально описанный в [18-20], был использован в данной работе для изучения распределения воды в мембранах в условиях установления капиллярного равновесия. Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания образца в комплекте с пористыми эталонами, для которых порометрическая кривая предварительно получена независимым методом. Одновременное использование в комплекте с мембранами нескольких эталонов даёт возможность с достаточной надёжностью исследовать интервал радиусов пор от 1 до 10^5 нм. После испарения некоторого количества жидкости и установления капиллярного равновесия комплект разбирается, все образцы и эталоны раскладываются по индивидуальным бюксам и взвешиваются. Удельное влагосодержание каждого образца фактически равно объему пор, заполненных водой. Соответствующий этому объему радиус находится с помощью эталонов. Все операции повторяются с некоторым шагом до полного высушивания образцов. В результате получается кривая распределения пор по эффективным радиусам или энергиям связи воды с материалом мембраны, поскольку они связаны между собой известным соотношением:

$$A = 2V_m \sigma \cos \frac{\theta}{r}. \quad (1)$$

Из порометрических кривых определялась максимальная пористость (V_0 ,

см³/г) мембран как суммарный объем воды в образце, рассчитывалась удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г), расстояние между функциональными группами (L , нм) в предположении, что они равномерно распределены по объему мембраны. Расчетные формулы приведены в [18-20]. Кроме того, из порометрических кривых находилась доля так называемых гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$), качественно характеризующая селективность мембраны, а также объем макропор ($V_{\text{макро}}$) и его доля в набухшей мембране (параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$), характеризующая гетерогенность образца. Условная граница между макро- и мезопорами проводилась при $r = 25$ нм [21].

Обсуждение результатов

Для определения необходимого и достаточного количества НЧ было изучено две серии мембран Поликон К на новолачном фенолформальдегидном волокне, при синтезе которых использовались НЧ никеля или железа в количестве от 1.5 до 7.5%. Полученные концентрационные зависимости удельной электропроводности этих образцов в растворе NaCl представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, независимо от природы и содержания НЧ мембраны имеют близкие значения удельной электропроводности, что может быть обусловлено высокой пористостью образцов, в результате чего определяющее влияние на их проводимость оказывает электропроводность равновесного раствора внутри мембраны. Таким образом, содержание добавки 1.5% является достаточным для обеспечения проводящих свойств мембран. В дальнейшем при синтезе катионо- и анионообменных матриц на волокне различной природы в мономеризационный состав вводилось расчетное количество ультрадисперсных добавок для получения материалов с содержанием НЧ 1.5 масс. %.

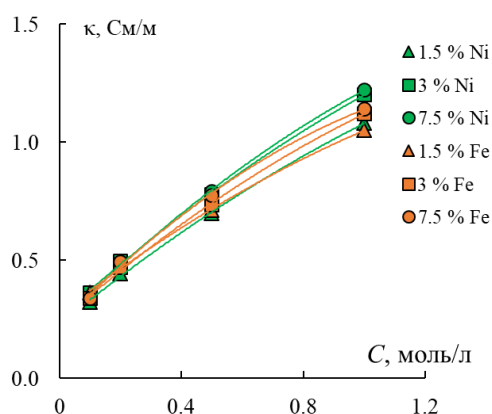


Рис. 1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран Поликон К с различным содержанием НЧ никеля и железа в растворах NaCl
Fig. 1. Concentration dependences of specific conductivity of Polikon K membranes with different contents of nickel and iron NPs in NaCl solutions

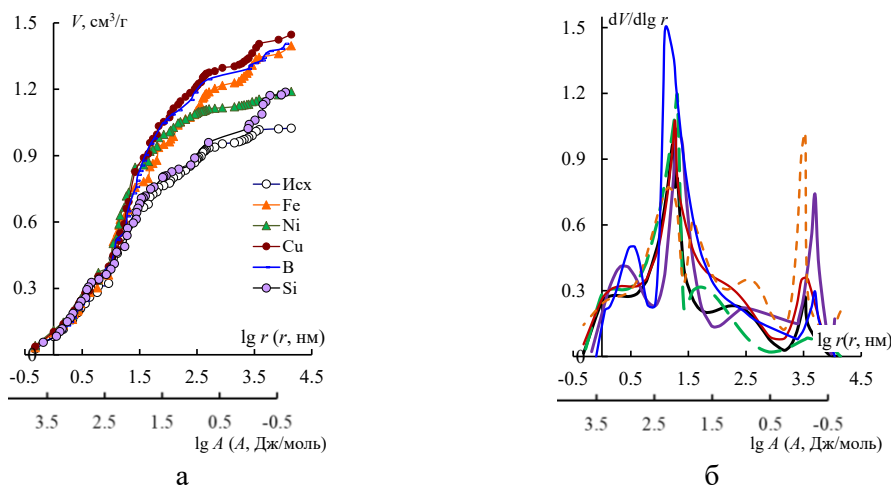


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах Поликон К с добавкой НЧ неорганических веществ

Fig. 2. Integral (a) and differential (b) functions of water distribution on the water binding energy and the effective pore radii for Polikon K membranes with inorganic NPs

Интегральные и дифференциальные кривые распределения воды по эффективным радиусам пор в исходной мембране Поликон К на ПАН волокне, а также мембран, при синтезе которых добавлялись НЧ железа, никеля, меди, бора и кремния в количестве 1.5%, полученные МЭКП, представлены на рисунке 2. Рассчитанные структурные характеристики приведены в таблице 1 вместе с обменной емкостью (Q) и плотностью (ρ) мембран. Из рисунка 2 и таблицы 1 видно, что введение любой неорганической добавки приводит к увеличению общей пористости образцов (параметр V_0).

Максимальное увеличение V_0 наблюдается при введении НЧ меди. При этом наиболее существенные изменения в структуре волокнистых мембран из-за введения неорганических добавок происходят в интервале радиусов пор от 10 до 10^4 нм. Этот диапазон радиусов пор соответствует межволоконной структуре композиционных мембран.

По-видимому, НЧ оказывают влияние на пространственное расположение волокон, в результате чего на порометрической кривой наблюдается увеличение объема пор соответствующего размера. При этом микроструктура всех мембран

Таблица 1. Физико-химические характеристики мембран Поликон К, набухших в воде
Table 1. Physical-chemical characteristics of swollen in water Polikon K membranes

Образец	Q, мг-экв/г	V_0 , см ³ /г	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	ρ , г/см ³	S, м ² /г	L, нм
Поликон	2.89	1.02	0.76	0.64	1.42	415	0.49
Поликон/Fe	2.83	1.40	0.69	0.96	1.42	470	0.52
Поликон/Ni	2.75	1.19	0.85	0.74	1.36	510	0.53
Поликон/Cu	2.54	1.45	0.74	1.02	1.40	494	0.45
Поликон/B	2.82	1.41	0.76	0.99	1.50	428	0.50
Поликон/Si	2.85	1.19	0.69	0.80	1.45	411	0.49

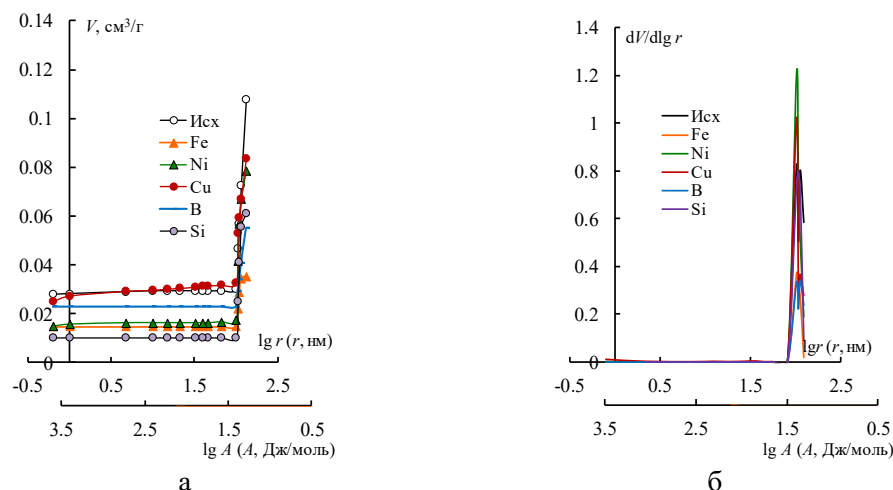


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения октана по эффективным радиусам пор в мембранах Поликон на основе катионитовой матрицы, полиакрилонитрильного (ПАН) волокна и НЧ

Fig. 3. Integral (a) and differential (b) functions of octane distribution by effective pore radii in Polikon membranes based on a cation exchange matrix, polyacrylonitrile (PAN) fiber and NPs

практически одинакова, вода в этом диапазоне радиусов пор (до 10 нм) соответствует воде, содержащейся в ионитовой матрице. Это означает, что введение НЧ неорганических веществ не влияет на реакцию поликонденсации и структуру синтезированного фенолформальдегидного сульфокатионита. Данные о величине площади внутренней поверхности и обменной емкости мембран были использованы для расчета расстояния между функциональными группами L , расположенными на ионообменной матрице. Полученные значения L находятся в диапазоне от 0.45 до 0.53 нм.

Для того чтобы с помощью МЭКП получить информацию о гидрофильно-гидрофобных свойствах композитных волокнистых ионообменных мембран, в качестве измерительной жидкости использо-

валась не только вода, но и октан, в котором эти материалы не набухают. На рисунке 3 приведены измеренные с использованием октана интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам для мембран Поликон К, модифицированных ультрадисперсными добавками неорганических веществ. Из рисунков 2 и 3, а также таблиц 1 и 2 видно, что суммарный объем пор для всех мембран, измеренных в октане, на порядок меньше по сравнению с водой. При этом основной вклад в величину V_0 вносят макропоры (параметр $V_{\text{макро}}$ в табл. 2). На дифференциальной порометрической кривой (рисунок 3б) наблюдается пик в области радиусов пор порядка 100 нм. По-видимому, это гидрофобные поры в структуре волокна.

Таблица 2. Физико-химические характеристики мембран Поликон К, измеренные в октане
 Table 2. Physical-chemical characteristics of Polikon K membranes in octane

Образец	V^0 , см ³ /г	ρ , г/см ³	S , м ² /г	$V_{\text{макро}}, \Gamma_{\text{октан}}/\Gamma_c$
Поликон	0.13	1.66	83	0.09
Поликон / Fe	0.04	1.44	30	0.02
Поликон / Ni	0.08	1.47	33	0.06
Поликон / Cu	0.08	1.48	58	0.05
Поликон / B	0.05	1.46	46	0.03
Поликон / Si	0.06	1.47	21	0.05

Из таблицы 2 видно, что введение на стадии синтеза НЧ неорганических веществ приводит к уменьшению плотности мембран и площади внутренней удельной поверхности. Для набухших в воде мембран такой закономерности не наблюдается (таблица 1). Это связано с тем, что именно микропоры вносят определяющий вклад в величину S , а их объем не изменяется при введении НЧ. Таким образом, в структуре композиционных мембран Поликон имеются гидрофобные поры с эффективным радиусом $r \geq 100$ нм за счет присутствия волокнистой основы и гидрофильные поры, которые появляются только при контакте мембраны с водой. Вода генерирует поры внутри частиц ионообменной смолы («гель»), то есть вызывает их набухание, а также смачивает гидрофильные поры в структуре синтетических волокон. При этом введение в материал любой неорганической ультрадисперсии, которая располагается в межволоконном пространстве, приводит к уменьшению объема гидрофобных пор. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что введение НЧ неорганических веществ изменяет структуру композиционных мембран только в области мезо- и макропор, и не влияет на микроструктуру этих материалов.

При исследовании анионообменных мембран на лавсановом волокне использовались НЧ кремния (1.5 мас.%), полученные не только технологией «top down» (Si), но также технологией «bottom-up» (Si_k). Порометрические кривые в интегральном и дифференциальном виде, полученные МЭКП, представлены

на рис.4, рассчитанные характеристики пористой структуры – в табл.3. Как и в случае мембран Поликон К у всех образцов Поликон А имеется два пика на дифференциальной кривой: пик в области 100 нм соответствует воде в ионообменной матрице, пик в области 3000-4000 нм обусловлен волокнистой основой мембран Поликон А.

Как видно из табл. 3, доля гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны ($V_{\text{гель}}/V_0 = 0.24 \div 0.37$) существенно ниже, чем в коммерческих гетерогенных ионообменных мембранах МА-40, изготовленных на основе смолы ЭДЭ-10П, аналогом которой является ионообменная матрица Поликон А ($V_{\text{гель}}/V_0 = 0.85 \div 0.88$ согласно [22]). Это свидетельствует о низкой ионной селективности мембран ПоликонА, что обусловлено большой объемной долей макропор в набухших образцах, в то время как параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$ в мембране МА-40 не превышает 0.2.

Если введение НЧ неорганических веществ на стадии синтеза фенолформальдегидной матрицы приводит к изменению структуры катионообменных композиционных мембран Поликон К в области мезо- и макропор, и не влияет на микроструктуру этих материалов, то в случае мембран Поликон А условия синтеза оказывают более существенное влияние. Это может быть связано с наличием большего количества гидратированных функциональных групп на полимерной матрице этих материалов: вторичных и третичных аминогрупп, а также четвертичных аммониевых оснований.

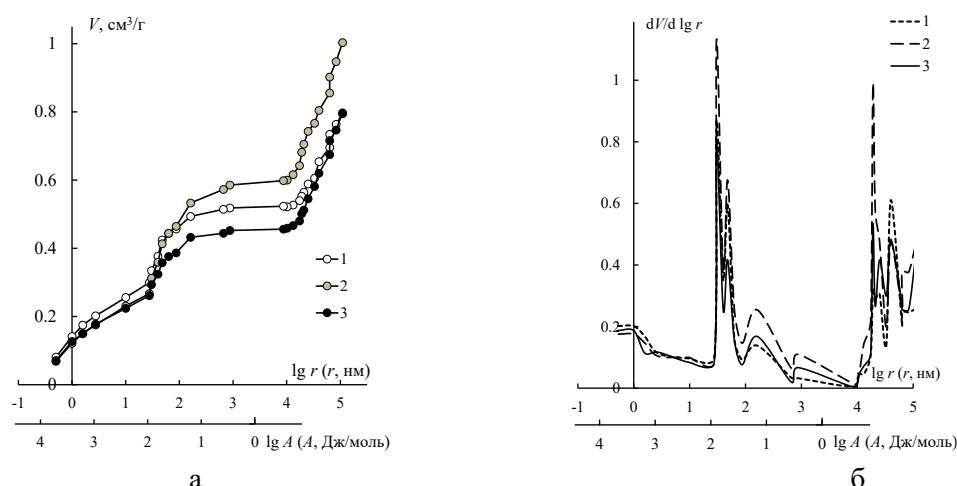


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах Поликон А. Номера кривых на рисунке соответствуют порядковому номеру образца в табл.3

Fig. 4. Integral (a) and differential (b) functions of water distribution by binding energies and effective pore radii in the Polikon A membranes. The curve numbers in the figure correspond to the serial number of the sample in Table 3.

Таблица 3. Характеристики пористой структуры мембран Поликон А

Table 3. Characteristics of the porous structure of Polikon A membranes

№ образца	НЧ	$V_0, \text{см}^3/\text{Гс}$	$S, \text{м}^2/\text{Г}$	$L, \text{нм}$	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
1	—	0.79 ± 0.01	399 ± 5	0.53	0.37	0.31
2	Si	1.00 ± 0.01	352 ± 5	0.52	0.24	0.41
3	Si _k	0.80 ± 0.01	348 ± 5	0.53	0.30	0.34

На рис. 5 представлены изображения поверхности мембран Поликон К, полученные методом растровой электронной микроскопии: исходного образца (а) и образцов, модифицированных наночастицами Fe (б), Ni (в), Cu (г), В (д) и Si (е). Визуализация поверхности выявила существенно выраженную гетерогенность структуры мембран и различия в морфологии в зависимости от типа использованных НЧ. Так, поверхность исходной мембраны на рис.5а имеет относительно рыхлую шероховатую структуру. Модификация НЧ Fe (рис. 5б) и Ni (рис. 5в) приводит к увеличению размера структурных элементов. Образец с НЧ Cu рис. 5г демонстрирует значительно более гладкую и плотную поверхность. Введение НЧ бора рис. 5д формирует неоднородную поверхность с крупными контрастными областями, а НЧ Si рис. 5е — структуру промежуточной морфологии.

Наблюдаемые морфологические особенности соответствуют многофазной организации системы, сформированной при объединении полярных и неполярных компонентов, включая различные НЧ, в процессе синтеза и отверждения. Такая структура способствует различиям в степени гидратации компонентов при набухании. Гетерогенность мембран Поликон имеет надмолекулярный и макроскопический характер, что согласуется с результатами, полученными МЭКП.

Удельная электропроводность композиционных волокнистых мембран изучалась в растворах NaCl различной концентрации и представлена на рисунке 6. Как видно, введение НЧ металлов не приводит к увеличению электропроводности материала, так как в таких количествах (1.5%) они распределяются в полимерной матрице, не образуя сплошного пути для протекания электрического тока.

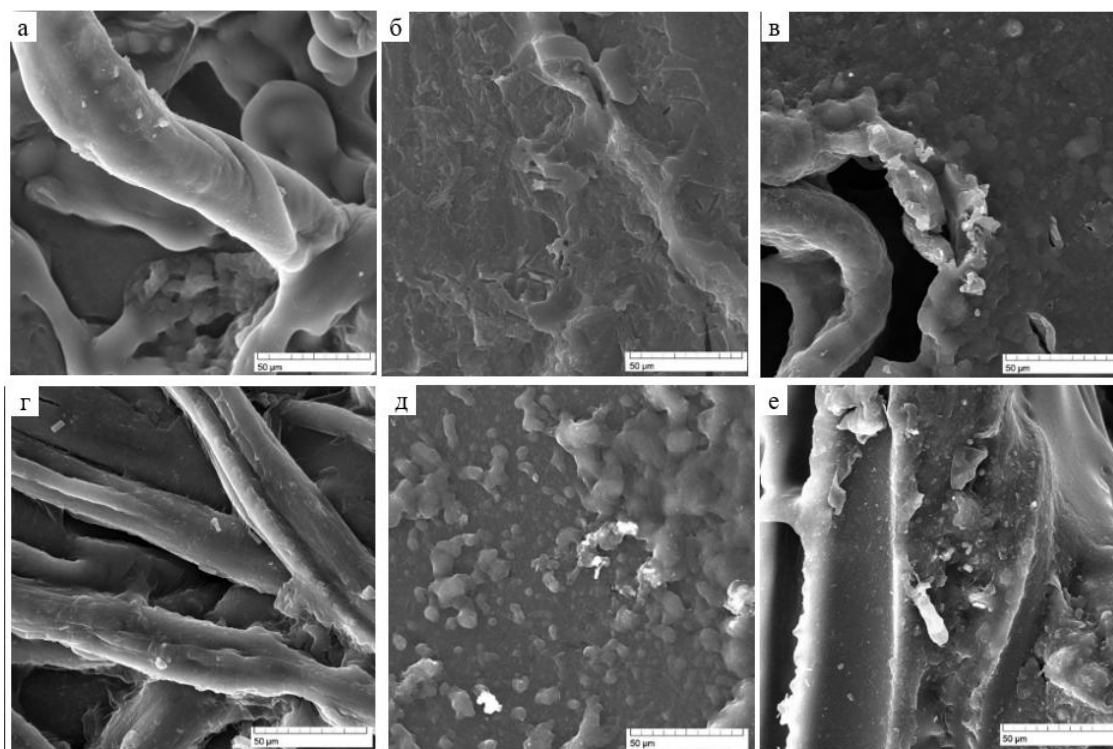


Рис. 5. Морфология поверхности мембраны Поликон К (а) и с НЧ Fe (б), Ni (в), Cu (г), В (д), Si (е)

Fig. 5. Morphology of the Polikon K membrane surface (а) and with NPs Fe (б), Ni (в), Cu (г), В (д), Si (е)

Можно предположить, что повышение электропроводности мембран Поликон К, модифицированных добавками бора и кремния, связано с тем, что эти НЧ более активно влияют на синтез фенолсульфокатионитовой матрицы, что приводит к увеличению сорбции электролита. В то же время технология получения НЧ кремния оказывает менее существенное влияние на электропроводность анионообменных мембран Поликон А (рис.6б).

Из концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в рамках двухфазной модели проводимости структурно-неоднородных материалов были рассчитаны транспортно-структурные параметры: объемная доля внутреннего равновесного раствора (f_2) и проводимость гелевой фазы мембраны (κ_{iso} , См/м), которая является ключевой в мембранной электрохимии, так как влияет на эффективность электромембранного процесса и его энергозатраты. Как видно из рис.7а,

введение НЧ неорганических добавок может привести как к уменьшению величины κ_{iso} , так и к некоторому ее увеличению (в случае добавок В и Si). Подобный эффект наблюдается также и для мембран Поликон А с НЧ кремния, полученными по разной технологии (рис.7б). При этом электропроводность гелевой фазы любой из мембран Поликон существенно выше, чем коммерческих гетерогенных мембран МК-40, МА-40 или МА-41.

Большие значения параметра f_2 как в катионо-, так и в анионообменных мембранах Поликон (рис.7в, г) подтверждают тот факт, что высокая электропроводность этих мембран обусловлена именно электропроводностью внутреннего раствора электролита, заполняющего макропоры волокнистых мембран. Однако следствием этого является также недостаточно высокая ионная селективность этих материалов, которая качественно оценивалась из порометрических кривых с помощью параметра $V_{гель}/V_0$. При этом селективность мембран

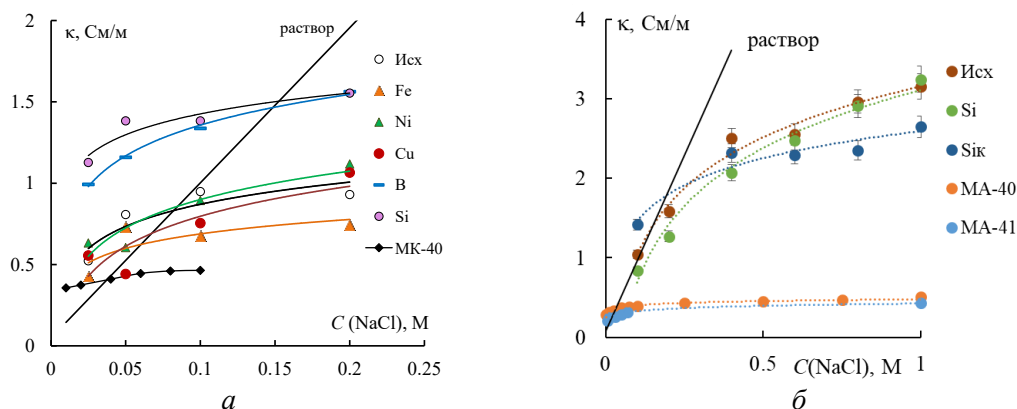


Рис. 6. Концентрационные зависимости электропроводности мембран Поликон К на основе ПАН волокна с добавками НЧ различной природы (а) и Поликон А на основе лавсана с добавками НЧ кремния, полученных по различной технологии (б)

Fig. 6. Concentration dependences of conductivity of the Polikon K membranes based on PAN fiber with additives of various nature NPs (a) and Polikon A based on lavesan with additives of silica NPs, prepared using different technologies (b)

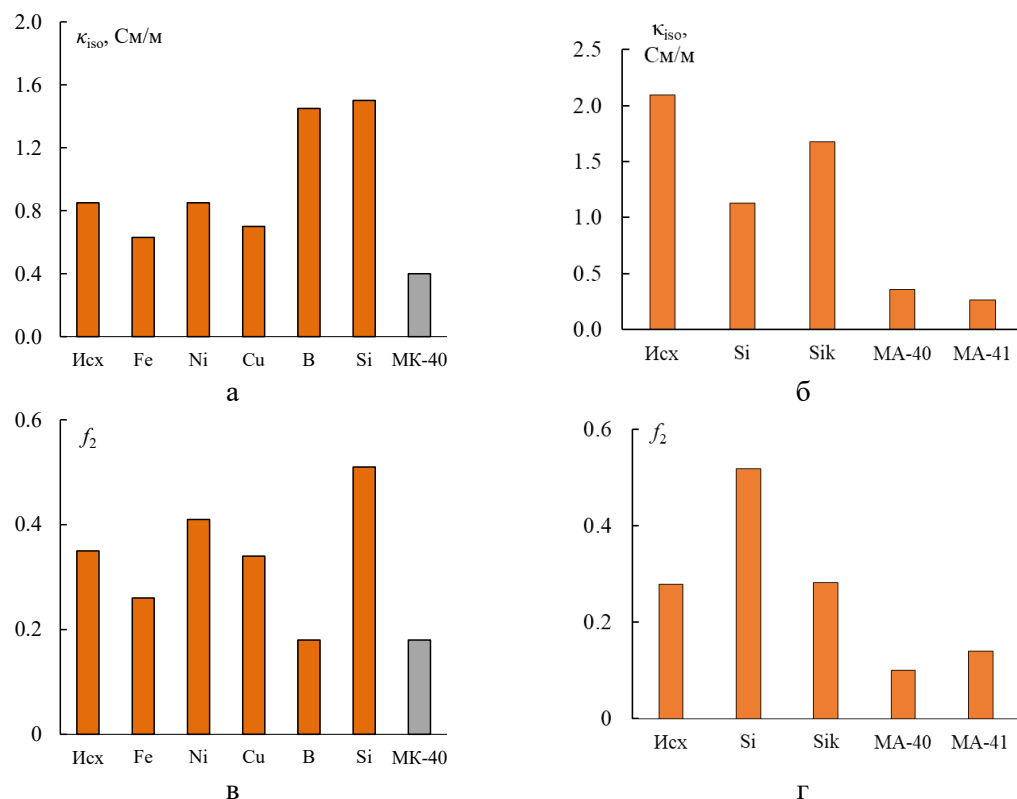


Рис. 7. Транспортно-структурные параметры мембран Поликон К на основе ПАН волокна с добавками НЧ различной природы (а, в) и Поликон А на основе лавсана с добавками НЧ кремния, полученных по различной технологии (б, г)

Fig. 7. Transport-structural parameters of Polikon K membranes based on PAN fiber with additives of various nature NPs (a, c) and Polikon A based on lavesan with additives of silica NPs, prepared using different technologies (b, d)

Поликон А существенно ниже, чем Поликон К (табл. 1 и 3). Это исключает возможность применения этих материалов в

электромембранных процессах в качестве сепараторов. Однако они могут быть

перспективными для использования в качестве наполнителей между гетерогенными ионообменными мембранами при получении глубоко деионизованной воды методом электродиализа, поскольку позволяют существенно снизить сопротивление в камере обессоливания электродиализного аппарата. При этом волокнистые ионообменные мембраны более удобны в использовании, чем ионообменные смолы, с помощью которых обычно решается эта проблема [23-25].

Заключение

Обнаружено, что независимо от природы и содержания НЧ в диапазоне 1.5-7.5 мас.%, мембраны имеют близкие значения удельной электропроводности. Показано, что содержание НЧ 1.5 масс.% является достаточным для обеспечения проводящих свойств мембран.

Методом эталонной контактной порометрии и электронной микроскопии подтверждена гетерогенность мембран Поликон на надмолекулярном и макроскопическом уровне, обусловленная многофазностью системы в результате объединения гидрофильных и гидрофобных

компонентов при синтезе и существенного различия в степени их гидратации при набухании.

Установлено, что высокая электропроводность мембран обусловлена большой пористостью образцов и наличием макропор, заполненных равновесным раствором электролита. При этом природа НЧ оказывает большее влияние на электропроводность мембран Поликон, чем технология получения НЧ.

На основании полученной информации о селективных и проводящих свойствах мембран Поликон сделаны рекомендации о перспективности их применения в качестве наполнителей между гетерогенными ионообменными мембранами при получении глубоко деионизованной воды методом электродиализа.

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. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 2010; 264(3): 268-288. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>
2. Sata T. Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application. The Royal Society of Chemistry, Gateshead, 2004. 314 p.
3. Yaroslavcev A.B. Membrany i membrannye tekhnologii. Moscow, Nauchnyj mir, 2013. 612 p. (In Russ.)
4. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, 2018; 434: 121-160. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.12.044>
5. Sajjad A.-A., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A. Electrodialysis Desalination for Water and Wastewater: A Review, *Chem. Eng. J.*, 2019; 122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>
6. Meng J., Shi X., Wang S., Hu Z., Koseoglu-Imer D.Y., Lens P.N.L., Zhan X. Application of electrodialysis technology in nutrient recovery from wastewater: A review, *J. Water Process Eng.*, 2024; 65(2): 105855. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105855>
7. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. Electrodialysis Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspective, *Membranes*, 2020; 10(7): 146. <https://doi.org/10.3390/membranes10070146>

8. Lee J.-B., Park K.-K., Eum H.-M., Lee C.W. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2006; 196 (1-3): 125-134. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.011>
9. Porada S., Zhao R., van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P.M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Progr. Materials Sci.*, 2013; 58(8): 1388-1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
10. Volkovich Y.M., A., Mikhailin Ry-chagov A.Y., Sosenkin V., Kononenko N., Shkirskaya S.A., Kardash M., Tsipliaev S.V. Capacitive deionization of water involving mosaic membranes based on fibrous polymer matrices, *Desal. Water Treat.*, 2020; 182: 77-87. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25410>
11. Kardash M.M., Terin D.V. Search for a technological invariant and evolution of the structure–property relation for Polikon materials, *Petrol. Chem.*, 2016; 56(5): 413-422. <https://doi.org/10.1134/S0965544116050078>
12. Kardash M.M., Kononenko N.A., Fomenko M.A., Tyurin I.A., Ajnetdinov D.V. Effect of nature of fibrous substrate of composite membranes on their structure, conductive properties, and selectivity, *Petrol. Chem.*, 2016; 56(4): 315-320. <https://doi.org/10.1134/S0965544116040046>
13. Terin D.V., Kardash M.M., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Vol'fkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Vliyanie ionno-plazmennoj obrabotki volokna i nanochastic oksida kremniya na poristuyu strukturu anionoobmennyyh membran Polikon, *Membrany i membrannye tekhnologii*, 2025; 15(2): 123-131. (In Russ.)
14. Vol'fkovich Y.M., Kardash M.M., Aleksandrov G.V., Kononenko N.A., Chernyaeva M.A. Specific features of the structural organization of composite fibrous membranes polikon and their electrotransport properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2013; 49(12): 1115-1121. <https://doi.org/10.1134/S1023193513120070>
15. Kardash M.M., Tyurin I.A., Oleinik D.V., Vol'fkovich Yu.M., Kononenko N.A., Chernyaeva M.A. Effect of process parameters of manufacturing of composite fibrous membranes on their structure and ion selectivity, *Petrol. Chem.*, 2013; 53(7): 482-488. <https://doi.org/10.1134/S0965544113070086>
16. Tyurin I.A., Kardash M.M., Terin D.V. The effect of nanoscale non-organic additives on the structure and synthesis of water purification membranes, *Scient. Res. Innov.*, 2020; 1(1): 31-44.
17. Bilenko D.I., Terin D.V., Toz koparan O., Jldyrym O., Galushka V.V., Dinker I., Dobrinskij E.K., Elerman Ya., Venig S.B. Vliyanie morfologii, uslovij polucheniya i vneshnih vozdeystvij na dielektricheskie svoystva nanochastic na osnove zheleza, *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Fizika*, 2015; 15(1): 21-27. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2015-15-1-21-27> (In Russ.)
18. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008; 139: 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
19. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017; 246: 196-216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.007>
20. Volkovich Yu., Filippov A., Bagotsky V. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer. 2014. 328 p.
21. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., et al. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2012; 84(1): 107-136. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-11-19>
22. Demina O.A., Berezina N.P., Sata T., Demin A.V. Transport-structural parameters of domestic and foreign anion-exchange



membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2002; 38(8): 896-902. <https://doi.org/10.1023/A:1016874014470>

23. Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G. Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment, *Sep. Purif. Technol.*, 2008; 60(1): 86-95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.052>

24. Jordan M.L., Valentino L., Nazyrynbekova N., Palakkal V.M., Kole S., Bhattacharya D., Lin Y.J., Arges C.G. Promoting water-splitting in Janus bipolar ion-exchange resin wafers for electrodeionization, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2020; 5: 922. <https://doi.org/10.1039/C9ME00179D>

25. Park S., Kwak R. Microscale electrodeionization: In situ concentration profiling and flow visualization, *Water Res.*, 2020; 170(1-3): 115310. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115310>

Информация об авторах / Information about the authors

С.А. Шкирская – профессор кафедры физической химии, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

S.A. Shkirskeya – prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: shkirskeya@mail.ru

М.М. Кардаш – профессор кафедры технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств, д.т.н., профессор, Энгельсский технологический институт Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

M.M. Kardash – prof., Dr. Sc. (Eng.), Department of Technology and Equipment for Chemical, Oil and Gas and Food Production, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation. e-mail: m_kardash@mail.ru

Д.В. Терин – доцент кафедры материаловедения технологии и управления качеством, Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, к.ф.-м.н., доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

D.V. Terin – Cand.Sci. (Phys., Math.), Associate Professor, Department of Materials Science, Technology and Quality Management, Saratov State University, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russian Federation. e-mail: terinden@mail.ru

Н.А. Кононенко – профессор кафедры физической химии, д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

N.A. Kononenko – prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru

И.В. Фалина – заведующая кафедрой физической химии, д.х.н., доцент, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

I.V. Falina – prof., Dr. Sci. (Chemistry), head of the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: irina_falina@mail.ru

Е.С. Тихонова – студент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

E.S. Tihonova – student of the Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation. e-mail: yekaterina.vecherkina@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 11.06.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 11.06.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6.018.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13045

Специфические взаимодействия оксоанионов хрома (VI) с анионообменными мембранами и их влияние на поведение мембран в растворах бихромата калия

Мария Алексеевна Пономарь, Вероника Владимировна Сарапулова[✉],
Вера Владимировна Гуляева, Наталия Дмитриевна Письменская

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, vsarapulova@gmail.com[✉]

Аннотация. В растворах NaCl (pH 5.7) и K₂Cr₂O₇ (pH 4.0) определены толщина, обменная емкость, влагосодержание, объёмные доли гелевой фазы, концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости анионообменных мембран PFAEM, AEM Type 1, изготовленных методом заполнения пор инертной подложки ионообменным материалом, и мембраны МА-41П, изготовленной методом горячего прессования размолотой ионообменной смолы и пудры полиэтилена низкого давления. Поведение исследуемых мембран в растворах NaCl аналогично поведению таких же и подобных им мембран, полученному в независимых экспериментальных исследованиях, и находится в хорошем согласии с прогнозируемым известной микрогетерогенной моделью. Вблизи точки изоэлектропроводности их удельная электропроводность растет в ряду PFAEM << МА-41П < AEM Type 1 с увеличением обменной емкости. В более концентрированных растворах она контролируется объемной долей электронейтрального раствора, находящегося в их порах. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран снижаются с ростом их обменной емкости и с разбавлением внешнего раствора благодаря усилению доннановского исключения коионов. Наличие крупных протяженных макропор на границе ионообменного материала/армирующие волокна коммерческих мембран, во многом определяют их высокую диффузионную проницаемость.

Показано, что в исследованном интервале концентраций раствора K₂Cr₂O₇ электропроводность всех мембран снижается на 1-2 порядка по сравнению с растворами NaCl вследствие специфических взаимодействий оксоанионов Cr (VI) с фиксированными группами мембран. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран уменьшаются с увеличением концентрации K₂Cr₂O₇ в растворе благодаря его обогащению анионами полихроматов. Транспортные характеристики МА-41П быстро (в течение 2-5 часов) деградируют из-за окисления хроматами ароматической полимерной матрицы и их хемосорбции фиксированными группами. Порозаполненные мембраны, основу которых составляет сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (PFAEM) или полиакриламид (AEM Type 1), являются более стабильными в хроматосодержащих растворах. Фиксированные группы (CH₃)N⁺(C₈H₁₇)₃ мембран PFAEM устойчиво функционируют в растворах K₂Cr₂O₇, в отличие от фиксированных групп -N⁺(CH₃)₃ мембран AEM Type 1 и МА-41П.

Ключевые слова: хроматы и дихроматы, анионообменные мембраны, структура, электропроводность, диффузионная проницаемость, селективность, деградация транспортных свойств.

Благодарности: авторы благодарят профессора Yaoming Wang (University of Science and Technology of China, Hefei, People's Republic of China) за предоставление образцов экспериментальной анионообменной мембраны PFAEM. Работа выполнена с использованием оборудования НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП Кубанского государственного университета. <https://ckp-nano.kubsu.ru/>. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-79-01261, <https://rscf.ru/project/23-79-01261/>.

Для цитирования: Пономарь М.А., Сарапулова В.В., Гуляева В.В., Письменская Н.Д. Специфические взаимодействия оксоанионов хрома(VI) с анионообменными мембранами и их влияние на поведение мембран в растворах бихромата калия // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 342-362. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13045>

Original article

Specific interactions of chromium (VI) oxoanions with anion-exchange membranes and their influence on the behavior of membranes in potassium dichromate solutions

Maria A. Ponomar', Veronika V. Sarapulova[✉], Vera V. Guliaeva, Natalia D. Pismenskaya

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, vsarapulova@gmail.com[✉]

Abstract. The thickness, ion exchange capacity, water content, gel phase volume fractions, specific electrical conductivity, and diffusion permeability of three anion-exchange membranes were determined in NaCl (pH 5.7) and $K_2Cr_2O_7$ (pH 4.0) solutions. The membranes studied included PFAEM and AEM Type 1 (pore-filled, manufactured by filling an inert substrate with an ion-exchange material) and MA-41P (hot-pressed from ground ion-exchange resin and low-pressure polyethylene powder). The behavior of the studied membranes in NaCl solutions matches independent experimental data for similar membranes and agrees well with the established microheterogeneous model. Near the isoelectric conductivity point, their specific conductivity increases in the series PFAEM \ll MA-41P $<$ AEM Type 1 with increasing exchange capacity, while in concentrated solutions it becomes governed by the volume fraction of electrically neutral solution in their pores. The integral diffusion permeability coefficients decrease with both increasing ion exchange capacity and external solution dilution due to enhanced Donnan exclusion of co-ions. Notably, commercial membranes show high diffusion permeability primarily caused by large extended macropores at the ion-exchange material/reinforcing fiber interfaces.

In $K_2Cr_2O_7$ solutions, the electrical conductivity of all membranes decreased by 1-2 orders of magnitude compared to NaCl, attributed to specific interactions between Cr(VI) oxoanions and the membranes' fixed groups. The integral diffusion permeability coefficients decreased with increasing $K_2Cr_2O_7$ concentration, likely due to enrichment with polychromate anions. The MA-41P membrane exhibited rapid degradation (within 2-5 hours) due to chromate-induced oxidation of its aromatic polymer matrix and chemisorption by fixed groups. In contrast, PFAEM and AEM Type 1 porous membranes, based on a copolymer of vinylidene fluoride and hexafluoropropylene (PFAEM) or polyacrylamide (AEM Type 1), showed greater stability in chromate solutions. The $(CH_3)_3N^+(C_8H_{17})_3$ fixed groups of the PFAEM membrane remained stable in $K_2Cr_2O_7$, unlike the $-N^+(CH_3)_3$ groups of the AEM Type 1 and MA-41P membranes.

Keywords: chromates and dichromates, anion exchange membranes, structure, electrical conductivity, diffusion permeability, selectivity, degradation of transport properties.

Acknowledgments: the authors thank professor Yaoming Wang (University of Science and Technology of China, Hefei, People's Republic of China) for providing samples of the experimental anion exchange membrane PFAEM. The work was carried out using the equipment of the Scientific and Educational Center "Diagnostics of the Structure and Properties of Nanomaterials" of the Collective Use Center of Kuban State University. <https://ckp-nano.kubsu.ru/>. The study was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project No. 23-79-01261, <https://rscf.ru/project/23-79-01261/>.

For citation: Ponomar' M.A., Sarapulova V.V., Guliaeva V.V., Pismenskaya N.D. Specific interactions of chromium (VI) oxoanions with anion-exchange membranes and their influence on the behavior of membranes in potassium dichromate solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 342-362. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13045>

Введение

Попадание тяжелых металлов в окружающую среду со сточными водами является серьезной экологической проблемой. Высокая токсичность, способность к накоплению и неразлагаемость могут нанести серьезный вред человеку, флоре и фауне [1-3] даже при небольших концентрациях тяжелых металлов в сточных водах. Хром и его соединения в основном

используются в металлургии, в гальванических производствах и металлообрабатывающей промышленности, при изготовлении электроприборов, для консервации древесины, при дублении кожи, в производстве синтетических рубинов, стекольном производстве, нефтехимическом синтезе, изготовлении керамики, в качестве промышленных катализаторов, а также желтых, красных, зеленых хромовых пигментов в красках [4-7]. Поэтому

соединения хрома (в основном в форме трехвалентных катионов Cr (III) или оксоанионов ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$), содержащих шестивалентный Cr (VI), обнаруживаются в широком спектре сточных вод. Заметим, что в России хромовые руды являются дефицитным сырьем. Большинство месторождений относятся к бедным или средним по качеству и количеству добываемого оксида хрома (III) [8]. Поэтому важной задачей является не только удаление соединений хрома из сточных вод до уровня ниже допустимых пределов [9], но и обеспечение возможности извлечения хрома для повторного использования.

Большинство традиционных методов, таких как химическое осаждение [10] или восстановление [11], экстракция [12], адсорбция [13] или ионный обмен [14-16] имеют высокую стоимость, приводят к образованию больших объемов токсичного шлама, неэффективны при низких концентрациях хрома, нуждаются в больших объемах химических реагентов и при этом демонстрируют недостаточную селективность и степень извлечения целевого компонента. Электродиализ [17] и его комбинации с другими мембранными или электрохимическими методами [7] обеспечивают минимальное использование химических реагентов, возможность масштабирования оборудования и одновременного извлечения катионов Cr (III) и оксоанионов Cr (VI), а также быструю очистку больших объемов сточных вод.

Несмотря на эти преимущества, применению электродиализа для удаления хромсодержащих оксоанионов Cr (VI) посвящено относительно небольшое количество исследований [7, 17-20], особенно, если речь идет о кислых растворах. Это объясняется возникновением широкого спектра явлений, сопровождающих извлечение оксоанионов Cr (VI) методом электродиализа. Например, ряд исследователей наблюдает накопление протонов в камере обессоливания элект-

родиализатора [21] в допредельных токовых режимах, которое отсутствует при переработке растворов сильных электролитов (например, NaCl). Кроме того, имеет место быстрая деградация транспортных характеристик анионообменных мембран (АОМ), которую связывают с аномально высокой сорбцией хроматов [20,22] и проявлением ими окислительных свойств [23]. В то же время установлено [24], перенос оксоанионов Cr (VI) увеличивается с ростом пористости и влагосодержания сильноосновных АОМ.

В последние годы появился принципиально новый класс ионообменных мембран, которые получают методом заполнения пор инертной подложки однородным ионообменным материалом [25, 26]. И пористые инертные подложки, и ионообменные материалы таких мембран, как правило, изготовлены из современных химически стойких материалов. Причем, новые подходы к сшивке ионообменной полимерной матрицы обеспечивают высокую гибкость основных цепей, что делает порозаполненные мембраны привлекательными для электродиализного извлечения крупных органических или неорганических ионов [26, 27], в том числе, хроматов [28]. Однако сравнительный анализ поведения таких мембран в растворах NaCl и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ пока, по-видимому, не проводился.

Целью данной работы является исследование поведения двух порозаполненных анионообменных мембран в растворах NaCl и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Полученные структурные и транспортные характеристики, а также динамика их изменения в зависимости от длительности контакта с Cr (VI) содержащими растворами будут сопоставлены с характеристиками гетерогенной анионообменной мембраны МА-41П, которая изготовлена традиционным методом горячего прессования. Полученные результаты позволят более осознанно выбирать АОМ для электродиализного концентрирования оксоанионов Cr (VI)

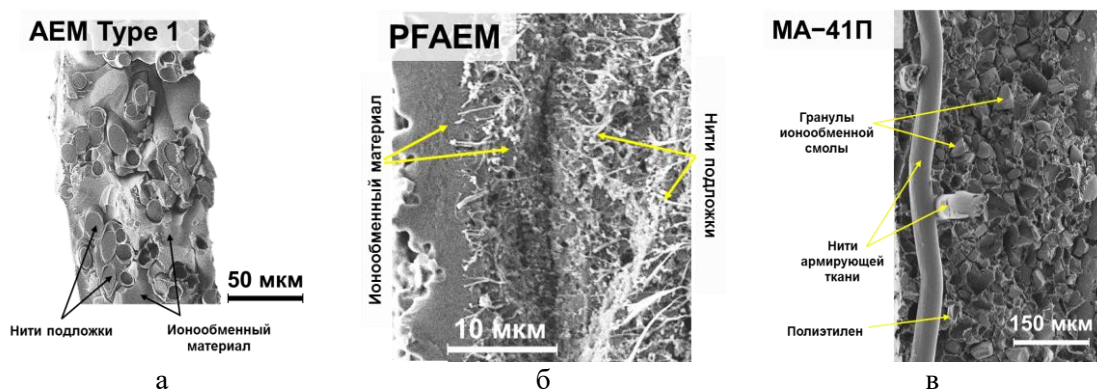


Рис. 1. СЭМ изображение поперечного среза мембран AEM Type 1 (а), PFAEM (б) и MA-41П (в)

Fig. 1. SEM image of a cross-section of AEM Type 1 (a), PFAEM (б) and MA-41P (в) membranes

и/или их извлечения из промышленных стоков

Экспериментальная часть

Мембраны. Исследуемыми анионообменными порозаполненными мембранами являются коммерческая AEM Type 1 (Fujifilm, The Netherlands) и экспериментальная PFAEM [28] (University of Science and Technology of China). Инертная 3D изотропная подложка PFAEM изготовлена из политетрафторэтилена. Она имеет исходную толщину 24 ± 4 мкм, пористость 80% и средний диаметр пор 0.45 мкм [28]. Ионообменным материалом является смесь трикаприлметилхлорида аммония (Аликват 336) и поли(винилиденфторид-со-гексафторпропилена), сшивка которых осуществляется поли(этиленгликоль) диметакрилатом с применением 2,2-диметокси-2,2-фенил ацетофенона, являющегося инициатором УФ полимеризации. Судя по данным, СЭМ (рис. 1а), тонкий слой ионообменного материала находится над подложкой. Остальной материал заполняет поры подложки.

Мембрана FujiFilm AEM Type 1 содержит подложку, представляющую собой 3D структуру, с хаотично расположенными переплетенными полиолефиновыми волокнами диаметром от 5 до 15 мкм (рис. 1б). Она получена с использованием спанбонд-процесса по технологии «Lutrasil» [29]. Ионообменный полимер

из полиакриламида, функционализирован четвертичными аммониевыми основаниями [30]. Он заполняет пространство между волокнами и не образует пленки на поверхности, потому что избыток заполняющего поры состава убирают при изготовлении мембран с помощью гибкого лезвия [31].

Гетерогенная коммерческая макропористая мембрана MA-41П (ООО Щекиноазот, Россия) выбрана для сравнения. Она представляет собой композит из размолотой смолы АВ-17-2П и полиэтилена низкого давления, в который с двух сторон впрессована капроновая сетка [32] (рис. 1в). Смола АВ-17-2П изготовлена из полистирола, регулярно сшитого дивинилбензолом (2%) и функционализированного четвертичными аммониевыми основаниями. Фиксированными группами всех исследуемых мембран, преимущественно, являются четвертичные аммониевые основания. Однако, в отличие от AEM Type 1 и MA-41П, которые содержат $-N^+(CH_3)_3$ группы, мембрана PFAEM имеет группы $(CH_3)N^+(C_8H_{17})_3$, импрегнированные в сетчатую структуру фторсодержащего алифатического полимера. Из данных СЭМ и рентгеноструктурного анализа [33,34] следует, что в мембранах AEM Type 1 и MA-41П присутствует небольшое количество вторичных и третичных аминов: $(-N^+H(CH_3)_2, -N^+H_2(CH_3))$.

Таблица 1. Некоторые характеристики (при 25°C) ионов, входящих в состав использованных растворов.

Table 1. Some characteristics (at 25°C) of the ions included in the solutions used.

Характеристика	Ион				
	Na ⁺	Cl ⁻	Cr ₂ O ₇ ²⁻	HCrO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻
Кристаллографический радиус, r, Å	1.02 [63]	1.81 [63]	3.20 [63,64]	2.00 [65] 2.70 [64]	2.40 [63,64]
Энергия гидратации, Δ _{hyd} G, кДж моль ⁻¹	383 [63]	344 [63]	(731)	184 [66] (252)	956 [63]
Коэффициент диффузии иона при бесконечном разбавлении, D ₀ ·10 ⁵ , см ² с ⁻¹	1.33 [63]	2.03 [63]	1.3 [67]	1.13 [65] 1.2 [68]	1.13 [63]

Значения энергий гидратации анионов Cr₂O₇²⁻ и HCrO₄⁻ (указаны в скобках), рассчитаны с использованием уравнений, представленных в работе [63].

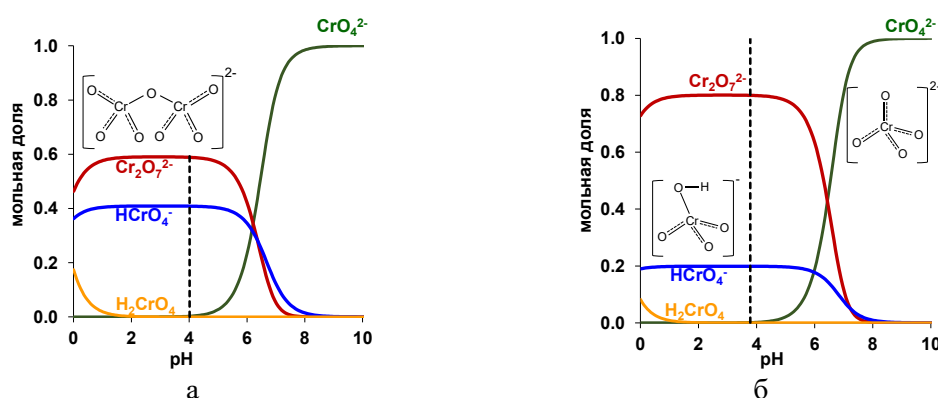
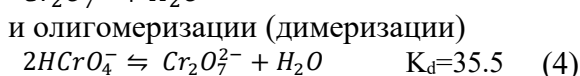
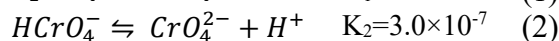
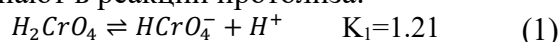


Рис. 2. Распределение различных форм соединений хрома (VI) при молярных концентрациях K₂Cr₂O₇ в растворе 0.025 М (а) и 0.100 М (б). Пунктирной линией отмечено значение pH соответствующего раствора K₂Cr₂O₇.

Fig. 2. Distribution of various forms of chromium (VI) compounds at molar concentrations of K₂Cr₂O₇ in a solution of 0.025 M (a) and 0.100 M (б). The dotted line marks the pH value of the corresponding K₂Cr₂O₇ solution.

Растворы. В экспериментах использовали 0.1-0.5 М растворы NaCl (pH 5.7±0.1) и 0.025-0.1 М растворы K₂Cr₂O₇ (pH 3.9±0.1), приготовленные из соответствующих кристаллических солей квалификации ч.д.а. (фирма-производитель АО «ЛенРеактив») и дистиллированной воды (электропроводность 2.1±0.1 мкСм см⁻¹, pH 5.5±0.2 при 25°C). В таблице 1 представлены некоторые характеристики ионов, входящих в состав использованных растворов.

Известно, [35], что в водных растворах кислоты и оксоанионы хрома (IV) вступают в реакции протолитиза:



Поэтому состав водных растворов K₂Cr₂O₇ зависит от концентрации электролита и pH раствора. Примеры расчета соотношения мольных долей различных форм, содержащих Cr (VI) в водном растворе представлены на рисунке 2. Расчеты выполнены с учетом реакций (1)-(3) по программе MEDUSA/HYDRA. Мольные доли оксоанионов HCrO₄⁻ и Cr₂O₇²⁻, а также значения эквивалентных концентраций растворов K₂Cr₂O₇, рассчитанные с использованием этих значений, показаны в таблице 2.

Таблица 2. Мольные доли оксоанионов HCrO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а также значения эквивалентных концентраций растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, использованных в исследованиях

Table 2. Molar fractions of HCrO_4^- and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxoanions, as well as the values of equivalent concentrations of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solutions used in the studies

Молярная концентрация, моль дм^{-3} (M)	0.025	0.050	0.075	0.100
pH раствора	3.99	3.92	3.81	3.78
Мольные доли оксоанионов HCrO_4^-	0.408	0.291	0.234	0.199
Мольные доли оксоанионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0.589	0.707	0.764	0.800
Эквивалентная концентрация, моль-экв дм^{-3} (N)	0.040	0.085	0.132	0.180

Из расчетов следует, что в исследуемом диапазоне концентраций $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (pH 3.9 ± 0.1) молекулярная форма (хромовая кислота) практически отсутствует. Доля однозарядных оксоанионов HCrO_4^- снижается с 0.4 (0.025 М раствор) до 0.2 (для 0.100 М раствор). Соответственно, доля двухзарядных оксоанионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ увеличивается с 0.6 (0.025 М раствор) до 0.8 (для 0.100 М раствор). Причем, при pH > 5 подщелачивание раствора приводит к снижению мольной доли обеих этих форм и одновременному росту мольной доли двухзарядных оксоанионов CrO_4^{2-} . Эта информация будет в дальнейшем использована для обсуждения полученных результатов.

Алгоритм проведения исследований транспортных характеристик АОМ. Перед проведением исследований все мембраны прошли стандартную солевую подготовку [36]. Каждую из них делили на две части (образец № 1 размером $3 \times 3 \text{ см}^2$ и образец № 2 размером $5 \times 5 \text{ см}^2$).

Этап 1. На первом этапе все образцы были уравновешены с 0.1 М раствором NaCl и использованы для получения концентрационных зависимостей удельной электропроводности (образец № 1) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (образец № 2) мембран в растворах NaCl (0.1-0.5 М). После завершения экспериментов в растворах хлорида натрия, все образцы тщательно отмывались дистиллированной водой.

Этап 2. Образцы № 1 каждой мембраны (в Cl-форме), помещали в емкость с крышкой, которая содержала 200 см^3

водного 0.025 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Емкости размещали на перемешивающем устройстве «US-13500» (ULAB, Китай). Через заданные промежутки времени крышку открывали и измеряли сопротивление равновесного раствора и находящегося в нем образца, а также его толщину. Раствор заменяли новой порцией, в которой исследуемый образец находился до следующего измерения. Суммарная длительность контакта образца № 1 с водным 0.025 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составила 25 часов.

Этап 3. Образцы № 1 были и использованы для получения концентрационных зависимостей удельной электропроводности АОМ в 0.025-0.100 М растворах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Образцы № 2 были уравновешены с 0.025 М раствором $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ в течение 30 часов и затем использованы для изучения диффузионной проницаемости исследуемых мембран в 0.025-0.1 М растворах $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Измерения осуществлялись от меньшей к большей концентрации $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$. Длительность пребывания образцов № 1 и 2 в каждом из растворов составляла 4-5 часов.

Концентрации растворов NaCl и $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ были подобраны таким образом, чтобы обеспечить примерно равные отношения C/C_{iso} при исследовании транспортных характеристик мембран в растворах обоих электролитов (C_{iso} – это эквивалентная концентрация NaCl или $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$ в растворе, при которой его электропроводность равна электропроводности мембраны) [37].

Методы изучения характеристик мембран. Морфология срезов мембран. Изображения срезов сухих мембран получали до изучения их транспортных характеристик с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7500F (JEOL Ltd., Япония). Для улучшения проводимости и повышения качества изображений образцы покрывали тонким (около 5 нм) слоем наночастиц серебра.

Толщина мембран. Измерение проводили не менее 10 раз на различных участках каждого воздушно-сухого и набухшего образцов с использованием цифрового микрометра Micron МКЦ-25 (Micron, Китай). Затем определяли среднее значение толщины мембран и ошибку измерения.

Влагосодержание образца, предварительно уравновешенного с исследуемым раствором, определяли гравиметрическим методом. С помощью фильтровальной бумаги удаляли избыток влаги с поверхности образца и помещали в камеру анализатора влагосодержания MB25 (Ohaus Co., USA). Измерение массы набухшего образца, m_n , проводили при температуре 25 °С. Испарение воды осуществляли при 100 °С до достижения постоянной массы сухого образца, m_c . Влагосодержание мембраны W (%) рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_n - m_c}{m_c} \times 100\% \quad (5)$$

Удельная влагоёмкость мембран (n_m), представляющая собой среднее количество молекул воды на одну функциональную группу (моль H_2O /моль функц.гр), рассчитывалась по формуле:

$$n_w = \frac{W}{M_{H_2O} \cdot Q} \quad (6)$$

где M_{H_2O} – молярная масса воды, 18 г·моль⁻¹; Q – полная обменная емкость мембраны, ммоль г⁻¹

Полную обменную ёмкость (Q) исследуемых АОМ определяли методом замещения. Предварительно взвешенные и измельченные образцы мембран уравнивали с 0.1 М раствором HCl и затем тщательно отмывали дистиллированной

водой. Отмытые образцы погружали в 1.0 М раствор KNO₃ на 12 часов. Концентрацию ионов Cl⁻, попавших в раствор благодаря ионному обмену с анионами NO₃⁻, определяли методом аргентометрического титрования. Обменную емкость находили по содержанию хлорид ионов в равновесном растворе:

$$Q = \frac{C_{AgNO_3} V_{AgNO_3}}{m_n} \quad (7)$$

где C_{AgNO_3} – концентрация раствора AgNO₃; V_{AgNO_3} – объём раствора AgNO₃ пошедшего на титрование ионов Cl⁻, m_n – масса набухшего образца АОМ.

Удельная электропроводность. Значения удельной электропроводности κ^* и сопротивления мембран R были получены разностным методом [38] с использованием ячейки-пинцета и анализатора иммитанса RLC GW Instek LCR-76002 (GW Instek, Китай). Измерения осуществлялись на частоте 1 кГц.

Диффузионная проницаемость. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран P были определены с использованием двухкамерной проточной ячейки по методике, подробно описанной в [39] и известного уравнения:

$$j = P \frac{c}{d} \quad (8)$$

Исследуемая мембрана толщиной d разделяла раствор с заданной (молярной) концентрацией электролита (c) и принимающий раствор (дистиллированная вода в начале эксперимента). Плотность диффузионного потока соли (j) через мембрану находили после достижения мембранной системой стационарного состояния, индикатором которого был постоянный прирост концентрации электролита (dc/dt) в принимающем растворе.

Обсуждение результатов

Характеристики исследованных мембран в растворах NaCl. Некоторые характеристики исследованных мембран представлены в таблице 3. Рисунки 3 и 4 демонстрируют концентрационные зависи-

мости электропроводности и диффузионной проницаемости этих мембран в растворах NaCl.

Плотность мембран увеличивается в ряду МА-41П < АЕМ Type 1 < PFAEM и определяется свойствами материалов, из которых они сделаны. Толщина АОМ и в сухом, и во влажном состоянии увеличивается в ряду PFAEM < АЕМ Type 1 < МА-41П. Значительный прирост в толщине набухших мембран АЕМ Type 1 и МА-41П обусловлен их высокой обменной емкостью в сухом состоянии. Сильно гидратируемые фиксированные группы мембран способствуют накоплению в их объеме связанной воды. В целом, коммерческие мембраны АЕМ Type 1 и МА-41П, обменная емкость которых в сухом состоянии в 3 раза превышает обменную емкость PFAEM, поглощают почти в 3 раза больше воды в сравнении с экспериментальной мембраной. Высокому содержанию воды в коммерческих мембранах, по-видимому, способствует наличие круп-

ных протяженных макропор, которые формируются на границах ионообменного материала (композит)/армирующее волокно. Наличие таких пор и их влияние на содержание воды и транспортные характеристики АЕМ Type 1 и гетерогенных мембран МА-41, способ изготовления которых идентичен примененному для МА-41П, было рассмотрено нами в предшествующих исследованиях [40,41]. Сравнительно небольшое содержание воды в PFAEM, по-видимому, обусловлено не только ее низкой обменной емкостью, но и более сильной адгезией ионообменного материала и волокон пористой подложки по сравнению с мембранами АЕМ Type 1 и МА-41П. Вместе с тем, мембрана PFAEM имеет самую высокую удельную влагоемкость, т.е. количество миллимолей воды, приходящихся на одну фиксированную группу. Этот кажущийся парадокс, скорее всего, связан с высокой подвижностью основных цепей сополи-мера [28], составляющего основу ионообменного материала PFAEM.

Таблица 3. Некоторые характеристики исследуемых мембран

Table 3. Some characteristics of the studied membranes

Марка мембраны	Толщина, мкм	Плотность**, г см ⁻³	Обменная емкость, ммоль г ⁻¹	Влагоемкость***, г Н ₂ О /г сух. АОМ, %	Удельная влагоемкость, моль Н ₂ О/моль функц. групп	Сопротивление** в 0.5 М растворе NaCl, Ом см ²	f _{2 app}
PFAEM	**24 ± 4 *26 ± 4	1.44 ± 0.02	*0.72 ± 0.02 **0.47 ± 0.5	18 ± 5	21 ± 2	0.5 ± 0.1	0.33 ± 0.03
АЕМ Type 1	*117 ± 5 **124 ± 2	1.15 ± 0.01	*2.20 ± 0.10 **1.39 ± 0.05	57 ± 2	14 ± 1	1.0 ± 0.1	0.13 ± 0.02
МА-41П	*420 ± 5 **532 ± 8	1.05 ± 0.01	*2.09 ± 0.05 **1.25 ± 0.05	60 ± 2	16 ± 1	5.4 ± 0.1	0.23 ± 0.02

Значения приведены для мембран в * воздушно-сухом и ** набухшем состоянии (Cl-форма); *** в 0.1 М растворе NaCl

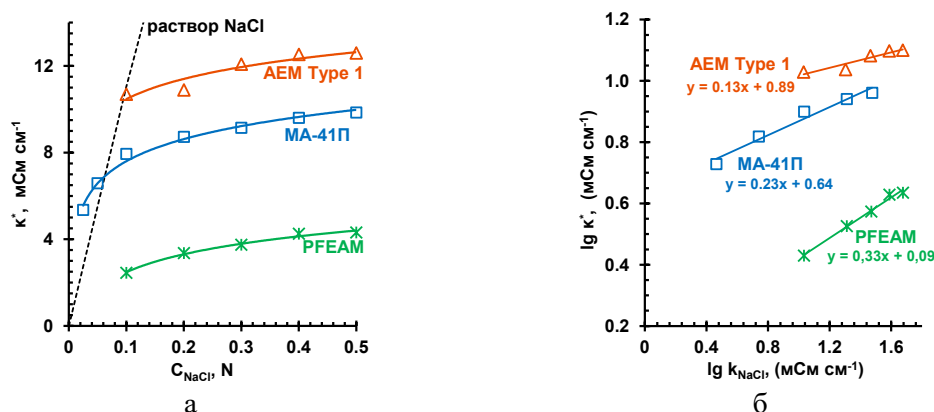


Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран (а) и зависимости электропроводности мембран от электропроводности растворов, представленные в логарифмических координатах (б). Данные получены в растворах NaCl.

Fig. 3. Concentration dependences of the electrical conductivity of the studied membranes (a) and the dependences of the electrical conductivity of the membranes on the electrical conductivity of solutions, presented in logarithmic coordinates (b). The data were obtained in NaCl solutions.

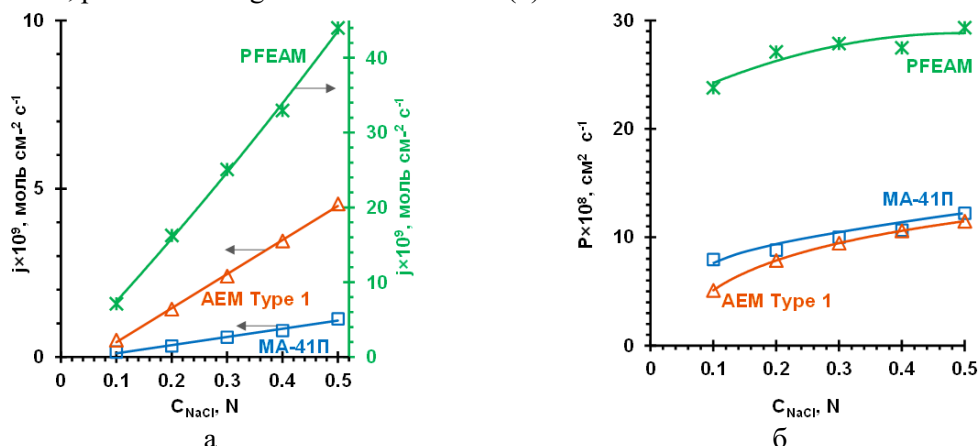


Рис. 4. Концентрационные зависимости плотности потоков (а) и интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) исследованных мембран в растворах NaCl.

Fig. 4. Concentration dependences of the flux density (a) and integral coefficients of diffusion permeability (b) of the studied membranes in NaCl solutions.

Эта особенность структуры облегчает проникновение свободной воды в поры мембраны. В целом, набухание в растворе NaCl приводит к снижению обменной емкости всех исследованных АОМ на $37 \pm 3\%$.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности (κ^*) исследуемых мембран (рис.3а) не отличаются от многих других, полученных в растворах NaCl [41-43]. Они количественно описываются микрогетерогенной моделью [37], которая рассматривает мембрану как микрогетерогенную набухшую среду, состоящую из двух фаз. Межгелевая фаза содержит электронейтральный раствор,

состав которого идентичен составу внешнего раствора. Раствор локализуется в центральной части мезо- и макропор. Гелевая фаза объединяет все остальные компоненты мембраны, включая полимерные цепи с фиксированными группами, электрический заряд которых уравновешивается зарядом подвижных противоионов. В соответствии с микрогетерогенной моделью в окрестностях точки изоэлектропроводности (пересечения кривых, характеризующих концентрационные зависимости электропроводности раствора и мембраны) значения κ^* в ос-

новном определяются обменной емкостью мембран. Действительно, в этом диапазоне концентраций NaCl удельная электропроводность исследуемых АОМ растет в том же ряду, что и их обменная емкость (табл. 3): PFAEM << МА-41П < АЕМ Type 1. С увеличением концентрации электролита (NaCl) во внешнем растворе все большее влияние на электропроводность мембран оказывает объем пор, занятый электронейтральным раствором, состав которого идентичен составу внешнего раствора. Наклон зависимостей удельная электропроводность мембран - удельная электропроводность внешнего раствора, представленных в логарифмических координатах (рис.3б), позволяет судить о доле объема мембран (межгелевом пространстве), занятой электронейтральным раствором. Для мембран, изготовленных традиционными методами (МА-41П и др.), значения этого параметра, который обозначают как f_{2app} , качественно согласуются с влагосодержанием АОМ. Заметим, однако, что эта взаимосвязь прослеживается только, если структурный параметр α , характеризующий взаимное расположение гелевой и межгелевой фаз в мембране, находится в пределах $-0.2 < \alpha < 0.2$ [37, 44]. В случае поро-заполненных мембран такая зависимость нарушается, потому что в них доминирует или параллельное ($\alpha = -1$), или последовательное ($\alpha = 1$) расположение гелевой и межгелевой фаз. Расчеты, выполненные с использованием микро-гетерогенной модели, показывают [44], что параметр f_{2app} дает заниженные значения объемной доли электронейтрального раствора в мембране, если преобладает параллельное расположение гелевой и межгелевой фаз (мембрана АЕМ Type 1). В случае преобладания последовательного расположения гелевой и межгелевой фаз параметр f_{2app} дает завышенные значения объемной доли электронейтрального раствора (мембрана PFAEM).

Основное влияние на диффузию электролита через мембрану, разделяющую

концентрированный и разбавленный раствор, оказывает ее толщина. Как и для многих других мембран [41,44] плотность потока NaCl через исследуемые АОМ (рис.4а) увеличивается с ростом концентрации электролита и уменьшением толщины мембран: МА-41П < АЕМ Type 1 << PFAEM. Еще одним важным параметром, влияющим на диффузионную проницаемость, является обменная емкость АОМ. Чем выше ее значение, тем сильнее доннановское исключение коионов из гелевой фазы мембраны. Поэтому самая тонкая мембрана PFAEM, которая имеет самую низкую обменную емкость (табл.1), характеризуется самой высокой плотностью потока NaCl по сравнению с другими исследованными АОМ. С увеличением концентрации внешнего раствора влияние доннановского исключения коионов из гелевой фазы мембран ослабевает [45]. Поэтому плотность потока NaCl, переносимого через исследуемые мембраны, растет. Заметим, что при определении интегрального коэффициента диффузионной проницаемости по уравнению (8) плотность потока нормируется на толщину мембран и концентрацию электролита. Поэтому значение P , в основном, зависит от обменной емкости (концентрации фиксированных групп) и структурных параметров мембраны, в частности, f_{2app} . Мембрана PFAEM, которая характеризуется низким значением Q и высоким значением f_{2app} демонстрирует самые высокие значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости. Мембраны МА-41П и АЕМ Type 1, которые имеют близкие значения Q , характеризуются близкими величинами P . Небольшое увеличение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости МА-41П, по-видимому, вызвано наличием более крупных макропор (более высокими значениями f_{2app}) по сравнению с мембраной АЕМ Type 1.

Эволюция характеристик исследуемых мембран в зависимости от длительности контакта с раствором $K_2Cr_2O_7$. Рисунок 5 отображает изменение цвета мембран по отношению к внешнему раствору в зависимости от времени пребывания в растворе $K_2Cr_2O_7$. На рисунке 6 представлены зависимости сопротивления (а) и толщины (б) исследуемых АОМ от длительности контакта с водным 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$.

Цвета растворов (рис.5д) находятся в хорошем соответствии с прогнозируемым (рис. 2) распределением мольных долей оксоанионов Cr(VI). До тех пор, пока в растворах содержится значимое количество красно-оранжевых анионов $Cr_2O_7^{2-}$, в них преобладают оранжевые

оттенки. Вблизи pH 7, когда концентрация анионов $Cr_2O_7^{2-}$, стремительно падает, а концентрация желтых анионов CrO_4^{2-} стремительно растет, растворы приобретают лимонные оттенки. При pH 8 и более, когда мольная доля анионов CrO_4^{2-} приближается к единице, лимонный цвет растворов остается неизменным. Разная окраска анионов $Cr_2O_7^{2-}$, и CrO_4^{2-} позволяет качественно оценить pH внутреннего раствора мембран и судить о преобладающей в них форме оксоанионов. Через 30 мин после погружения находящихся в Cl⁻ форме образцов мембран в раствор $K_2Cr_2O_7$ (pH 3.9 ± 0.1), АЕМ Type 1 и МА-41П приобретают цвет, соответствующий цвету раствора при pH 7 (рис.5а). Эти изменения цвета



Рис. 5. Цвет исследуемых мембран, уравновешенных с 0.025 М (0.04 N) раствором NaCl (а) и после контакта с 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$ (pH 4.0 ± 0.1) в течение 30 минут (б), 1 часа (в) и 25 часов (г). Колориметрическая шкала на рисунке (д) отображает цвет 0.025 М (0.04 N) раствора $K_2Cr_2O_7$, соответствующий значениям его pH. Эти значения указаны цифрами. Погрешность измеренных значений pH равна ± 0.1 .

Fig. 5. The color of the studied membranes balanced with 0.025 М (0.04 N) NaCl solution (a) and after contact with 0.025 М (0.04 N) $K_2Cr_2O_7$ solution (pH 4.0 ± 0.1) for 30 minutes (b), 1 hour (c) and 25 hours (d). The colorimetric scale in the figure (e) displays the color of 0.025 М (0.04 N) $K_2Cr_2O_7$ solution corresponding to its pH values. These values are indicated in numbers. The error of the measured pH values is ± 0.1 .

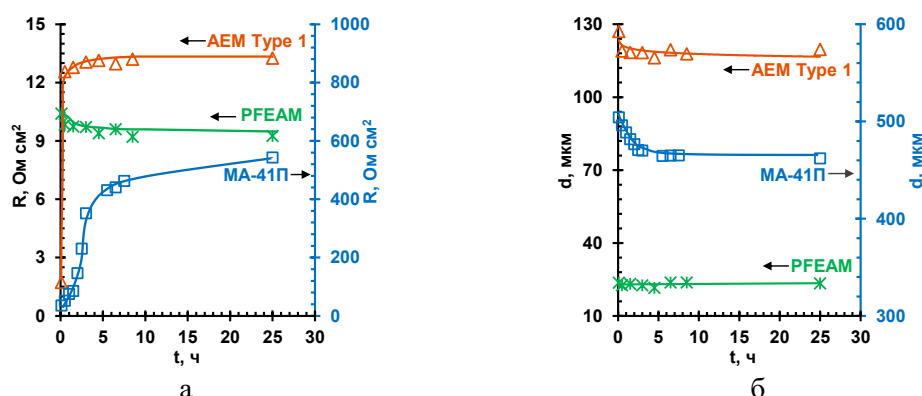


Рис. 6. Зависимости сопротивления (а) и толщины (б) исследуемых АОМ от длительности их контакта с водным 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$.

Fig. 6. Dependences of the resistance (a) and thickness (b) of the studied AOM on the duration of their contact with an aqueous 0.025 M (0.04 N) solution of $K_2Cr_2O_7$.

позволяют предположить, что в мембранах хроматы ведут себя подобно фосфатам, трансформации которых подробно изучены нами в предшествующих исследованиях [46, 47]. По-видимому, попадая в АОМ, анионы $Cr_2O_7^{2-}$ превращаются в CrO_4^{2-} по реакции (3). Обогащение мембран анионами CrO_4^{2-} может идти и по реакции (2) благодаря превращению в них однозарядных анионов $HCrO_4^-$. В обоих случаях, этому процессу способствует доннановское исключение из мембран протонов (ионов гидроксония), как ко-ионов [45]. Косвенным подтверждением этой гипотезы является упомянутое нами во Введении подкисление растворов, из которых извлекают хроматы методом электродиализа [21], а также тот факт, что выброс в камеру обессоливания протонов не удастся снизить, применяя традиционные приемы модифицирования АОМ, которые направлены на предотвращение переноса через них протонов из камеры концентрирования [48,49]. Увеличение длительности контакта образцов АЕМ Type 1 и МА-41П с раствором $K_2Cr_2O_7$ приводит к появлению коричневых тонов в их окраске (рис.5 б,в). Причем, изменения цвета мембраны МА-41П являются наиболее существенными. Такой цвет не является характерным ни для одной из форм оксоанионов Cr(VI). По-

этому более вероятной причиной его появления являются изменения химического состава АЕМ Type 1 и МА-41П, вызванные специфическими взаимодействиями хроматов с функциональными группами ионообменных материалов [50-52]. Заметим также, что хроматы являются окислителями и могут разрушать полимеры, входящие в состав мембран [23]. Известно, что химическая деградация имеет место в случае ионообменных матриц на основе полиолефинов и усиливается при переходе к ароматическим матрицам на основе полистирола [53]. Применение химически стойких полимеров и замена дивинилбензола на длинноцепочные алифатические сшивающие агенты, увеличивают эластичность ионообменной матрицы PFAEM и в значительной мере снижают ее разрушение хроматами. Об этом свидетельствует цветовая гамма образцов PFAEM, находившихся в контакте с раствором $K_2Cr_2O_7$ в течение 25 часов (рис.5б,в,г). Заметим, что во внутреннем растворе мембраны, так же, как и в других случаях, преобладают оксоанионы CrO_4^{2-} . Этот простой эксперимент позволяет объяснить динамику изменений характеристик исследованных мембран после их погружения в раствор $K_2Cr_2O_7$ (рис.6).

Действительно, мембрана МА-41П, химическая структура которой претерпевает наиболее существенные изменения, демонстрирует самый высокий рост электрического сопротивления (рис. 6а) и уменьшения толщины (рис. 6б) при длительном контакте с раствором $K_2Cr_2O_7$. Сопротивление мембраны АЕМ Type 1, которая содержит полимеры на основе полиолефинов, также увеличивается, а толщина уменьшается. Однако, эти изменения не являются столь драматичными как в случае мембраны МА-41, имеющей ионообменную матрицу на основе полистирола, сшитого дивинилбензолом. Повидимому, материал волокон, из которых изготовлена подложка АЕМ Type 1, не обеспечивают необходимой упругости и образует слишком крупные поры, чтобы полностью препятствовать изменению геометрических размеров этой мембраны.

Мембраны МА-41П и АЕМ Type 1 содержат некоторое количество слабоосновных аминов, которые выступают в качестве хелаторов оксоанионов Cr (VI). Между атомами водорода первичных и вторичных аминов фиксированных групп и кислородом оксоанионов Cr (VI) образуются водородные связи [1, 53]. Кроме того, не исключено взаимодействие слабоосновных аминов, находящихся в мембране, и анионов CrO_4^{2-} с обобществлением водорода по донорно-акцепторному механизму, аналогично тому, которое имеет место в фосфатсодержащих растворах [54]. Воздействие оксоанионов Cr (VI) как окислителей на четвертичные аммониевые основания, которые доминируют в качестве функциональных групп исследованных мембран, может привести к увеличению количества слабоосновных аминов при длительном контакте мембран с хроматсодержащими растворами. Механизмы их накопления подробно описаны в обзоре [55]. Результатом перечисленных взаимодействий является потеря мембранами МА-41П и АЕМ Type 1 обменной емкости, что ведет к увеличению их электрического сопротивления.

Четвертичные амины мембраны РФАЕМ $(CH_3)N^+(C_8H_{17})_3$ содержат длинноцепочные заместители водорода, что делает их более устойчивыми к превращению в первичные и вторичные амины по сравнению с другими мембранами, которые содержат группы $-N^+(CH_3)_3$. Поэтому поведение РФАЕМ, в основном, определяется накоплением в ней двухзарядных оксоанионов CrO_4^{2-} , частично заменяющих однозарядные анионы $HCrO_4^-$, а также более крупные (табл.1), а потому – менее подвижные оксоанионы $Cr_2O_7^{2-}$. Такое изменение состава противоионов приводит к увеличению проводимости (снижению сопротивления) РФАЕМ (рис.6а). Наличие жесткой и упругой подложки, регулярные поры которой заполняет ионообменный материал, препятствует изменению линейных размеров РФАЕМ даже в тех случаях, когда меняется гидрофильно/гидрофобный баланс ее объема. Действительно, толщина этой мембраны не претерпевает каких-либо видимых изменений при переходе от NaCl к $K_2Cr_2O_7$ во внешнем растворе (табл.4) и при длительном контакте с хроматами (рис.6б).

Весьма примечательным является тот факт, что, влагосодержание всех мембран существенно снижается при переносе их из растворов NaCl в хроматсодержащие растворы (табл. 4). Такие изменения наблюдаются и в независимых исследованиях [56, 57]. Авторы этих статей связывают наблюдаемый эффект с «большей гидрофобностью хромат-ионов по сравнению с хлоридами». Однако, более высокие значения энергии гидратации хроматов по сравнению с хлоридами (табл.1) делают эту причину дискуссионной. В случае АЕМ Type 1 и МА-41П более вероятной причиной представляется потеря функциональными группами электрического заряда (и способности к гидратации) вследствие специфических взаимодействий с хроматами. Мембрана РФАЕМ имеет низкую обменную емкость. Поэтому электростатическое отталкивание

Таблица 4. Значения влагоёмкости и толщины исследуемых мембран, после 24 часов контакта с 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$ (обозначены индексом $K_2Cr_2O_7$). Данные нормированы на влагоёмкость и толщину этих мембран в 0.04 М (0.04 N) растворе NaCl (обозначены индексом NaCl).

Table 4. Values of moisture capacity and thickness of the studied membranes, after 24 hours of contact with 0.025 M (0.04 N) $K_2Cr_2O_7$ solution (indicated by the $K_2Cr_2O_7$ index). The data are normalized for the moisture capacity and thickness of these membranes in 0.04 M (0.04 N) NaCl solution (indicated by the NaCl index).

Мембрана	$d_{K_2Cr_2O_7}/d_{NaCl}$	$W_{K_2Cr_2O_7}/W_{NaCl}$
PFAEM	0.99	0.75
AEM Type 1	0.91	0.65
MA-41П	0.85	0.36

ее гидратированных фиксированных групп, которое называют среди основных причин набухания ионообменных материалов [45], вряд ли оказывает существенное влияние на набухание ее ионообменного материала. Более вероятно, что наблюдаемый эффект вызван увеличением связанной воды в порах PFAEM при замене раствора NaCl раствором $K_2Cr_2O_7$. Однако, это предположение требует тщательной проверки в дальнейших исследованиях.

Концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости исследованных мембран в растворах $K_2Cr_2O_7$. Концентрационные зависимости транспортных характеристик исследуемых мембран в растворах $K_2Cr_2O_7$, представлены на рисунках 7 и 8. Напомним, что они получены после контакта образцов PFAEM, AEM Type 1 и MA-41П с 0.025 М (0.04 N) раствором $K_2Cr_2O_7$ не менее 25 часов.

Примечательным является тот факт, что электропроводность всех мембран в этих растворах (рис. 7а) оказывается на порядок ниже, чем в растворах NaCl (рис. 3а). Похожие зависимости наблюдаются в работе [58]. Наименьшую электропроводность демонстрирует мембрана MA-41П, структура которой подверглась наибольшей деградации при контакте с хроматосодержащим раствором (рис. 5, 6). Электропроводность порозаполненных мембран растет с увеличением значения их обменной емкости (табл. 2). Однако в случае растворов $K_2Cr_2O_7$ величина, являющаяся

отношением $\kappa^*(\text{AEM Type 1})/\kappa^*(\text{PFAEM})$, уменьшается в сравнении с получаемой в растворах NaCl. Например, в случае 0.1 N концентраций этих электролитов значения параметра $\kappa^*(\text{AEM Type 1})/\kappa^*(\text{PFAEM})$ равны 2.1 ($K_2Cr_2O_7$) и 4.1 (NaCl). Как уже обсуждалось в разделе 3.2. причиной этой разницы является частичная потеря мембраной AEM Type 1 функциональных групп, участвующих в переносе противоионов.

Подчеркнем, что во всех исследуемых мембранах хроматы в основном находятся в форме двухзарядных оксоанионов CrO_4^{2-} . Движение этих ионов в мембранах может тормозиться вследствие электростатического взаимодействия одновременно с двумя фиксированными группами и/или образования комплексов с четвертичными аммониевыми основаниями [59, 60] благодаря наличию неподеленной электронной пары атомов азота функциональных групп ионообменных материалов [50]. Этими специфическими взаимодействиями обусловлено снижение электропроводности всех исследованных мембран, в том числе и мембраны PFAEM, структура которой в наименьшей степени подвержена деградации в растворах $K_2Cr_2O_7$.

Заметим, что микрогетерогенная модель [37] не учитывает специфических взаимодействий фиксированных групп и противоионов. Поэтому найденные значения f_{2app} (рис. 7б) оказываются сильно

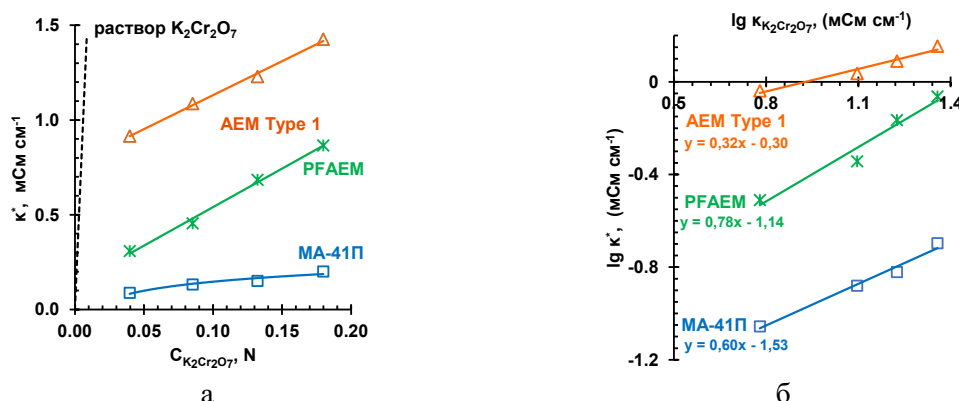


Рис. 7. Концентрационные зависимости электропроводности исследованных мембран (а) и зависимости электропроводности мембран от электропроводности растворов, представленные в логарифмических координатах (б). Данные получены в растворах $K_2Cr_2O_7$.

Fig. 7. Concentration dependences of the electrical conductivity of the studied membranes (а) and the dependences of the electrical conductivity of the membranes on the electrical conductivity of solutions, presented in logarithmic coordinates (б). The data were obtained in $K_2Cr_2O_7$ solutions.

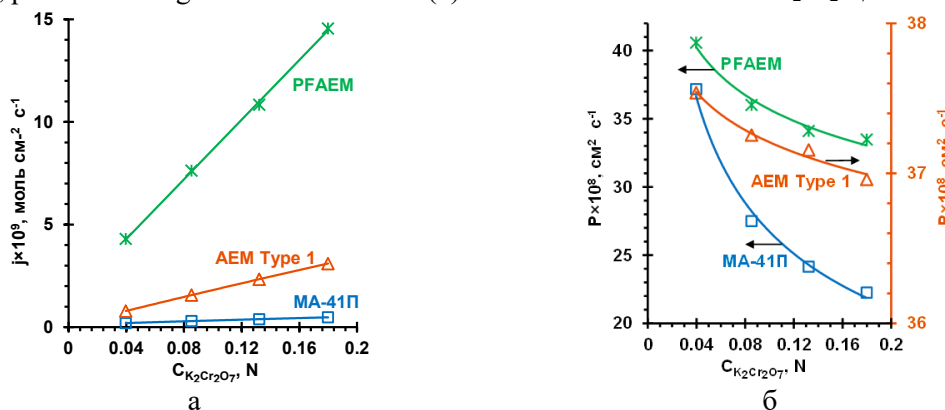


Рис. 8. Концентрационные зависимости плотности потоков (а) и интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (б) исследованных мембран в растворах $K_2Cr_2O_7$.

Fig. 8. Concentration dependences of the flux density (а) and integral coefficients of diffusion permeability (б) of the studied membranes in $K_2Cr_2O_7$ solutions.

завышенными по сравнению с найденными в растворах NaCl (рис.3б) и не позволяют составить объективную картину о структуре PFAEM, AEM Type 1 и MA-41П. Однако примерно одинаковое приращение значений f_{2app} в растворах $K_2Cr_2O_7$ по сравнению с NaCl позволяет заключить, что торможение движения хроматов вследствие их специфических взаимодействий с сильноосновными фиксированными группами присуще всем исследованным мембранам.

Ход концентрационных зависимостей плотностей потоков хроматов в мембранах PFAEM, AEM Type 1 и MA-41П (рис.8а) подобен наблюдаемому в раство-

рах NaCl (рис.4а), хотя значения j оказываются в 2 и более раз выше при одинаковых концентрациях растворов $K_2Cr_2O_7$ и NaCl. Однако, концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (рис.8б) имеют не вполне обычный вид, который резко отличается от характерного для растворов NaCl (рис.4б). Аналогичный ход этих зависимостей наблюдался нами в растворах Na_2SO_4 [41] и NaH_2PO_4 [40]. В случае фосфатсодержащих растворов он обусловлен тем, что обогащение мембран двухзарядными ионами должно увеличиваться с разбавлением внешнего раствора благодаря усилению доннановского исключения из мембраны протонов

как коионов. Замена однозарядных противоионов двухзарядными приводит к увеличению сорбции мембраной дополнительного количества коионов, что и является причиной увеличения диффузионной проницаемости с разбавлением внешнего раствора. В случае сульфатсодержащих растворов основной причиной необычного хода зависимостей $P - C$ является существенное уменьшение коэффициента диффузии сульфата натрия с ростом его концентрации. Эта особенность наблюдается даже в достаточно разбавленных (сантимольных) растворах и вызвана высокой способностью сульфатионов к структурированию воды и образованием ассоциатов. По-видимому, в растворах $K_2Cr_2O_7$ работают оба этих фактора. Разбавление этого раствора приводит к интенсификации перехода оксоанионов $HCrO_4^-$ в форму $HCrO_4^{2-}$. Увеличение их концентрации способствует к увеличению доли полихроматов в центральной части пор мембран, диффузия в которых идет по тем же законам, что и во внешнем растворе. Напомним, что внутренний раствор мембран имеет тот же состав, что и внешний раствор (рис.2, табл.2). Поэтому коэффициенты диффузии электролита снижаются [61,62], а вязкость хроматсодержащих растворов растет с увеличением их концентрации. Кроме того, крупные оксоанионы полихроматов могут испытывать стерические затруднения при движении через исследованные мембраны PFAEM, AEM Type 1 и МА-41П, хотя ионообменные материалы которых имеют достаточно крупные поры и разрабатывались специально для переноса крупных анионов.

Заключение

В растворах $K_2Cr_2O_7$ (рН 4.0 ± 0.1) и NaCl (рН 5.7 ± 0.1) определены толщина, обменная емкость, влагосодержание, объёмные доли электронейтрального раствора, концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффу-

зионной проницаемости анионообменных мембран PFAEM, AEM Type 1, изготовленных методом заполнения пор инертной подложки ионообменным материалом, и МА-41П, изготовленной методом горячего прессования размолотой ионообменной смолы и пудры полиэтилена низкого давления.

Поведение мембран в растворах NaCl находится в хорошем согласии с прогнозируемым известной микрогетерогенной моделью. Вблизи точки изоэлектропроводности их удельная электропроводность растет в ряду $PFAEM \ll MA-41П < AEM\ Type\ 1$ с увеличением обменной емкости. В более концентрированных растворах она контролируется объемной долей электронейтрального раствора, находящегося в их порах. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран снижаются с ростом их обменной емкости и с разбавлением внешнего раствора благодаря усилению доннановского исключения коионов.

В исследованном диапазоне концентраций $K_2Cr_2O_7$ ($0.04-0.18$ экв-моль $дм^{-3}$) внутренний раствор всех мембран обогащен оксоанионами CrO_4^{2-} , тогда как во внешнем растворе и в электронейтральном растворе, занимающем центральную часть мезо- и макропор мембран, находятся оксоанионы $HCrO_4^-$ и $Cr_2O_7^{2-}$. Причем, мольная доля $Cr_2O_7^{2-}$ растет с увеличением концентрации $K_2Cr_2O_7$. Транспортные характеристики МА-41П быстро (в течение 2-5 часов) деградируют из-за окисления хроматами ароматической полимерной матрицы и их хемосорбции фиксированными группами. Порозаполненные мембраны, основу которых составляют сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена (PFAEM) или полиакриламид (AEM Type 1), являются более стабильными в хроматсодержащих растворах. Фиксированные группы $(CH_3)N^+(C_8H_{17})_3$ мембраны PFAEM устойчиво функционируют в растворах $K_2Cr_2O_7$, в отличие от фиксированных групп $-N^+(CH_3)_3$ мембран AEM Type 1 и

МА-41П. По этим причинам электропроводность мембран увеличивается в ряду МА-41П << РФАЕМ < АЕМ Type 1. Специфические взаимодействия оксоанионов Cr (VI) с фиксированными группами приводят к снижению на 1-2 порядка электропроводности всех мембран по сравнению с растворами NaCl. Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости мембран уменьшаются с

увеличением концентрации $K_2Cr_2O_7$ в растворе благодаря его обогащению анионами полихроматов.

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. Pakade, V.E.; Tavengwa, N.T.; Madikizela, L.M. Recent Advances in Hexavalent Chromium Removal from Aqueous Solutions by Adsorptive Methods. *RSC Adv.* 2019; 9: 26142-26164. <https://doi.org/10.1039/C9RA05188K>
2. Wang, Q.; Zhang, Y.; Li, Y.; Ren, J.; Qu, G.; Wang, T.; Jia, H. Simultaneous Cu-EDTA Oxidation Decomplexation and Cr(VI) Reduction in Water by Persulfate/Formate System: Reaction Process and Mechanisms. *Chem. Eng. J.* 2022; 427: 131584. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131584>
3. Zhitkovich, A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chem. Res. Toxicol.* 2011; 24: 1617-1629. <https://doi.org/10.1021/tx200251t>
4. Stojanova, O.F.; Izmajlova, D.R.; Kurolap, N.S.; Shaposhnik, V.A. Tehnologija Ochistki Proizvodstvennyh Hromstokov. *Problemy himii i himicheskoy tehnologii.* 1996; 135135 (In Russ.)
5. Tan, M.; Yang, S.; Song, C.; He, Z.; Wang, J.; Liu, Y.; Liu, F.; Zhang, Y. Selective Removal of Chromium and Chloride by Flow Electrode Capacitive Deionization (FCDI) with Carrier-Facilitated Ion Exchange Membrane. *Chem. Eng. J.* 2024; 499: 156182. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156182>
6. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Ochistka Stochnyh Vod Pri Proizvodstve Produktii (Tovarov), Vypolnenii Rabot i Okazanii Uslug Na Krupnyh Predpriyatijah" ITS 8-2022; Moskva, 2022 (In Russ.)
7. Sadyrbaeva, T.Z. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using a Novel Hybrid Liquid Membrane—Electrodialysis Process. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2016; 99: 183-191. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.07.011>
8. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Gornodobyvajushhaja Promyshlennost'. Obshhie Processy i Metody" ITS 16-2023; Moskva, 2023 (In Russ.)
9. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Likvidaci Ob'ektov Nakoplenno Vreda Okruzhajushhej Srede" ITS 53-2022; Moskva, 2022 (In Russ.)
10. Informacionno-Tehnicheskij Spravochnik Po Nailuchshim Dostupnym Tehnologijam "Sistemy Obrabotki (Obrashhenija) So Stochnymi Vodami i Othodjashhimi Gazami v Himicheskoy Promyshlennosti" ITS 47-2023; Moskva, 2023 (In Russ.)
11. Golder, A.K.; Chanda, A.K.; Samanta, A.N.; Ray, S. Removal of Hexavalent Chromium by Electrochemical Reduction–Precipitation: Investigation of Process Performance and Reaction Stoichiometry. *Sep. Purif. Technol.* 2011; 76: 345-350. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.002>
12. El-Hefny, N.E. Comparison of Liquid–Liquid Extraction of Cr(VI) from Acidic and Alkaline Solutions by Two Different Amine Extractants. *Sep. Purif. Technol.* 2009; 67: 44-49. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.03.004>
13. Kumbhar, P.; Patil, S.; Narale, D.; Sartape, A.; Jambhale, C.; Kim, J.-H.; Kolekar, S. Biobased Carbon for Effective Removal of Rhodamine B and Cr(VI) from Aqueous Solution: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Study. *Biomass Convers. Biorefinery.* 2024; 14: 3535-3550. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02625-8>
14. Stojanova, O.F.; Shaposhnik, V.A.; Shkutina, I.V. Sorbcija i Razdelenie Neorganicheskikh Anionov v Razbavlennoj Hromsoderzhashchij

- Rastvorah. *Problemy himii i himicheskoy tehnologii*. 1998; 3: 163-165. (In Russ.)
15. Yan, R.; Luo, D.; Fu, C.; Wang, Y.; Zhang, H.; Wu, P.; Jiang, W. Harmless Treatment and Selective Recovery of Acidic Cu(II)-Cr(VI) Hybrid Wastewater via Coupled Photo-Reduction and Ion Exchange. *Sep. Purif. Technol.* 2020; 234: 116130. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116130>
16. Addala, A.; Boudiaf, M.; Elektorowicz, M.; Bentouhami, E.; Bengourba, Y. Amberlite IRC-718 Ion Chelating Resin Extraction of Hazardous Metal Cr (VI) from Aqueous Solutions: Equilibrium and Theoretical Modeling. *Water Sci. Technol.* 2021; 84: 1206-1216. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.309>
17. Vallejo, M.E.; Persin, F.; Innocent, C.; Sistat, P.; Pourcelly, G. Electrotransport of Cr(VI) through an Anion Exchange Membrane. *Sep. Purif. Technol.* 2000; 21: 61-69. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00189-1](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00189-1)
18. dos Santos, C.S.L.; Miranda Reis, M.H.; Cardoso, V.L.; de Resende, M.M. Electrodialysis for Removal of Chromium (VI) from Effluent: Analysis of Concentrated Solution Saturation. *J. Environ. Chem. Eng.* 2019; 7: 103380. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103380>
19. Liu, Y.; Ke, X.; Wu, X.; Ke, C.; Chen, R.; Chen, X.; Zheng, X.; Jin, Y.; Van der Bruggen, B. Simultaneous Removal of Trivalent Chromium and Hexavalent Chromium from Soil Using a Modified Bipolar Membrane Electrodialysis System. *Environ. Sci. Technol.* 2020; 54: 13304-13313. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04105>
20. Mkheidze, N.; Gotsiridze, R.; Davitadze, R.; Kontselidze, L.; Mkheidze, S. Improvement of Technological Modes of Electrodialysis Apparatus for Treatment of Chromium-Containing Waste Waters. *Ecol. Eng. Environ. Technol.* 2021; 22: 47-54. <https://doi.org/10.12912/27197050/139409>
21. Lorrain, Y.; Pourcelly, G.; Gavach, C. Transport Mechanism of Sulfuric Acid through an Anion Exchange Membrane. *Desalination.* 1997; 109: 231-239. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(97\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(97)00069-6)
22. Vallejo, M.E.; Huguet, P.; Innocent, C.; Persin, F.; Bribes, J.L.; Pourcelly, G. Contribution of Raman Spectroscopy to the Comprehension of Limiting Phenomena Occurring with a Vinylpyridinium Anion Exchange Membrane during the Electrolysis of Cr(VI) Solutions. *J. Phys. Chem. B.* 1999; 103: 11366-11371. <https://doi.org/10.1021/jp992676q>
23. Shishkina, S. V.; Zhelonkina, E.A.; Kononova, T. V. Effect of Chromium Compounds on the Properties of Ion-Exchange Membranes. *Pet. Chem.* 2013; 53: 494-499. <https://doi.org/10.1134/S0965544113070165>
24. Çengelöglu, Y.; Tor, A.; Kir, E.; Ersöz, M. Transport of Hexavalent Chromium through Anion-Exchange Membranes. *Desalination.* 2003; 154: 239-246. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(03\)80039-5](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(03)80039-5)
25. Ran, J.; Wu, L.; He, Y.; Yang, Z.; Wang, Y.; Jiang, C.; Ge, L.; Bakangura, E.; Xu, T. Ion Exchange Membranes: New Developments and Applications. *J. Memb. Sci.* 2017; 522: 267-291. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033>
26. Choi, J.; Kim, W.-S.; Kim, H.K.; Yang, S.; Jeong, N.J. Ultra-Thin Pore-Filling Membranes with Mirror-Image Wave Patterns for Improved Power Density and Reduced Pressure Drops in Stacks of Reverse Electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 2021; 620: 118885. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118885>
27. Chan, K.H.; Malik, M.; Azimi, G. Separation of Lithium, Nickel, Manganese, and Cobalt from Waste Lithium-Ion Batteries Using Electrodialysis. *Resour. Conserv. Recycl.* 2022; 178: 106076. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106076>
28. Wang, B.; Yan, J.; Wang, H.; Li, R.; Fu, R.; Jiang, C.; Nikonenko, V.; Pismenskaya, N.; Wang, Y.; Xu, T. Ionic Liquid-Based Pore-Filling Anion-Exchange Membranes Enable Fast Large-Sized Metallic Anion Migration in Electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 2023; 670: 121348. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.121348>
29. Bhat, G.S.; Malkan, S.R.; Islam, S. Spunbond and Meltblown Web Formation. In *Handbook of Nonwovens*; Woodhead Publishing, 2022; 217-278.
30. Güler, E.; van Baak, W.; Saakes, M.; Nijmeijer, K. Monovalent-Ion-Selective Membranes for Reverse Electrodialysis. *J. Memb. Sci.* 2014; 455: 254-270. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.12.054>
31. Van Engelen, J.A.W. Composite Membranes 2017, 15.
32. Pismenskaya, N.D.; Pokhidnia, E.V.; Pourcelly, G.; Nikonenko, V.V. Can the Electrochemical Performance of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Be Better than That of

- Homogeneous Membranes? *J. Memb. Sci.* 2018; 566: 54-68. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.055>
33. Sarapulova, V.; Shkorkina, I.; Mareev, S.; Pismenskaya, D.; Kononenko, N.; Larchet, C.; Dammak, L.; Nikonenko, V. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41. *Membranes (Basel)*. 2019; 9: 84. <https://doi.org/10.3390/membranes9070084>
34. Zabolotskii, V.I.; Chermit, R.K.; Sharafan, M. V. Mass Transfer Mechanism and Chemical Stability of Strongly Basic Anion-Exchange Membranes under Overlimiting Current Conditions. *Russ. J. Electrochem.* 2014; 50: 38-45. <https://doi.org/10.1134/S102319351401011X>
35. Szabó, M.; Kalmár, J.; Ditrói, T.; Bellér, G.; Lente, G.; Simic, N.; Fábíán, I. Equilibria and Kinetics of Chromium(VI) Speciation in Aqueous Solution – A Comprehensive Study from PH 2 to 11. *Inorganica Chim. Acta*. 2018; 472: 295-301. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.05.038>
36. Berezina, N.P.; Kononenko, N.A.; Dyomina, O.A.; Gnusin, N.P. Characterization of Ion-Exchange Membrane Materials: Properties vs Structure. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008; 139: 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
37. Zabolotsky, V.I.; Nikonenko, V. V. Effect of Structural Membrane Inhomogeneity on Transport Properties. *J. Memb. Sci.* 1993; 79: 181-198. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85115-D](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85115-D)
38. Karpenko, L.V.; Demina, O.A.; Dvorkina, G.A.; Parshikov, S.B.; Larshe, K.; Okler, B.; Berezina, N.P. Sravnitel'noe Izuchenie Metodov Opredeleniya Udel'noy Jelektroprovodnosti Ionoobmennyyh Membran. *Jelektrohimija* 2001; 37: 328-335. (In Russ.)
39. Pismenskaya, N.D.; Nevakshenova, E.E.; Nikonenko, V. V. Using a Single Set of Structural and Kinetic Parameters of the Microheterogeneous Model to Describe the Sorption and Kinetic Properties of Ion-Exchange Membranes. *Pet. Chem.* 2018; 58: 465-473. <https://doi.org/10.1134/S0965544118060087>
40. Pismenskaya, N.; Sarapulova, V.; Nevakshenova, E.; Kononenko, N.; Fomenko, M.; Nikonenko, V. Concentration Dependencies of Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes in Sodium Hydrogen Carbonate, Monosodium Phosphate, and Potassium Hydrogen Tartrate Solutions. *Membranes (Basel)*. 2019; 9: 170. <https://doi.org/10.3390/membranes9120170>
41. Sarapulova, V.V.; Titorova, V.D.; Nikonenko, V.V.; Pis'menskaja, N.. Transportnye Harakteristiki Gomogennyh i Geterogennyh Ionoobmennyyh Membran v Rastvorah NaCl, CaCl₂ i Na₂SO₄. *Наименование журнала*. 2019; 9: 98-213. (In Russ.)
42. Shaposhnik V. A. Kinetic of the electrodialysis. Voronezh: VGU, 1989. 176 p. (In Russ.)
43. Vasilieva, V.I.; Meshcheryakova, E.E.; Falina, I. V.; Kononenko, N.A.; Brovkina, M.A.; Akberova, E.M. Effect of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Composition on Their Structure and Transport Properties. *Membr. Technol.* 2023; 5: 139-147. <https://doi.org/10.1134/S2517751623030083>
44. Sarapulova, V.; Pismenskaya, N.; Titorova, V.; Sharafan, M.; Wang, Y.; Xu, T.; Zhang, Y.; Nikonenko, V. Transport Characteristics of CJMAEDTM Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions. *Int. J. Mol. Sci.* 2021; 22: 1415. <https://doi.org/10.3390/ijms22031415>
45. Helfferich, F.G. Ion Exchange; Dover Publications: New York, USA, 1995; 624 p.
46. Sarapulova, V.; Nevakshenova, E.; Pismenskaya, N.; Dammak, L.; Nikonenko, V. Unusual Concentration Dependence of Ion-Exchange Membrane Conductivity in Ampholyte-Containing Solutions: Effect of Ampholyte Nature. *J. Memb. Sci.* 2015; 479: 28-38. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
47. Belashova, E.D.; Pismenskaya, N.D.; Nikonenko, V.V.; Sistat, P.; Pourcelly, G. Current-Voltage Characteristic of Anion-Exchange Membrane in Monosodium Phosphate Solution. Modelling and Experiment. *J. Memb. Sci.* 2017; 542: 177-185. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.002>
48. Cong, M.; Jia, Y.; Wang, H.; Wang, M. Preparation of Acid Block Anion Exchange Membrane with Quaternary Ammonium Groups by Homogeneous Amination for Electrodialysis-Based Acid Enrichment. *Sep. Purif. Technol.* 2020; 238: 116396. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116396>



49. Chen, Q.; Luo, J.; Liao, J.; Zhu, C.; Li, J.; Xu, J.; Xu, Y.; Ruan, H.; Shen, J. Tuning the Length of Aliphatic Chain Segments in Aromatic Poly(Arylene Ether Sulfone) to Tailor the Micro-Structure of Anion-Exchange Membrane for Improved Proton Blocking Performance. *J. Memb. Sci.* 2022; 641: 119860. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119860>
50. Saldadze, K.M.; Kopylova, V.D. Complex-Forming Ion Exchangers; Khimiya: Moscow, 1980; 336 p. (In Russ.)
51. Gode, F.; Pehlivan, E. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution by Two Lewatit-Anion Exchange Resins. *J. Hazard. Mater.* 2005; 119: 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.004>
52. Bao, S.; Duan, J.; Zhang, Y. Recovery of V(V) from Complex Vanadium Solution Using Capacitive Deionization (CDI) with Resin/Carbon Composite Electrode. *Chemosphere.* 2018; 208: 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.149>
53. Balan, C.; Volf, I.; Bilba, D. Chromium (VI) Removal from Aqueous Solutions by Puro-lite Base Anion-Exchange Resins with Gel Structure. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 2013; 19: 615-628. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120531095B>
54. Pismenskaya, N.; Rybalkina, O.; Solonchenko, K.; Butylskii, D.; Nikonenko, V. Phosphates Transfer in Pristine and Modified CJMA-2 Membrane during Electrodialysis Processing of $\text{Na}_x\text{H}(3-x)\text{PO}_4$ Solutions with PH from 4.5 to 9.9. *Membranes (Basel).* 2023; 13(7): 647. <https://doi.org/10.3390/membranes13070647>
55. Merle, G.; Wessling, M.; Nijmeijer, K. Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells: A Review. *J. Memb. Sci.* 2011; 377: 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.043>
56. Delimi, R.; Sandeaux, J.; Sandeaux, R.; Gavach, C. Properties of an Anion Exchange Membrane in Contact with Aqueous Solutions of Sodium Chloride and Sodium Benzenecarboxylate or Benzenesulfonate. *J. Memb. Sci.* 1995; 103: 83-94. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(94\)00310-U](https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00310-U)
57. Marken, F.; Hayman, C.M.; Bulman Page, P.C. Chromate and Dichromate Electro-Insertion Processes into a N,N,N',N'-Tetraoctylphenylenediamine Redox Liquid. *Electroanalysis.* 2002; 14: 172. <https://doi.org/10.1002/1521-4109>
58. Badessa, T.; Shaposhnik, V. The Dependence of Electrical Conductivity of Ion-Exchange Membranes on the Charge of Counter Ion. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granicy.* 2014; 16: 129-133.
59. Alonso, A. Modelling and Simulation of Integrated Membrane Processes for Recovery of Cr(VI) with Aliquat 336. *J. Memb. Sci.* 1996; 110: 151-167. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(95\)00228-6](https://doi.org/10.1016/0376-7388(95)00228-6)
60. Senila, M. Polymer Inclusion Membranes (PIMs) for Metal Separation-Toward Environmentally Friendly Production and Applications. *Polymers (Basel).* 2025; 17: 725. <https://doi.org/10.3390/polym17060725>
61. Vacek, V.; Rod, V. Diffusion Coefficients of Potassium Chromate and Dichromate in Water at 25 °C. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1986; 51: 1403-1406. <https://doi.org/10.1135/cccc19861403>
62. Iadicco, N.; Paduano, L.; Vitagliano, V. Diffusion Coefficients for the System Potassium Chromate-Water at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data.* 1996; 41: 529-533. <https://doi.org/10.1021/je9502861>
63. Marcus, Y. Ions in Solution and Their Solvation; Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015; 298 p.
64. Hoffmann, M.M.; Darab, J.G.; Fulton, J.L. An Infrared and X-Ray Absorption Study of the Equilibria and Structures of Chromate, Bichromate, and Dichromate in Ambient Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A.* 2001; 105: 1772-1782. <https://doi.org/10.1021/jp0027041>
65. Wu, T.; Tian, J.; Shi, X.; Li, Z.; Feng, J.; Feng, Z.; Li, Q. Predicting Anion Diffusion in Bentonite Using Hybrid Machine Learning Model and Correlation of Physical Quantities. *Sci. Total Environ.* 2024; 946: 174363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174363>
66. Scindia, Y.M.; Pandey, A.K.; Reddy, A.V.R.; Manohar, S.B. Selective Preconcentration and Determination of Chromium(VI) Using a Flat Sheet Polymer Inclusion Sorbent: Potential Application for Cr(VI) Determination in Real Samples. *Anal. Chem.* 2002; 74: 4204-4212. <https://doi.org/10.1021/ac025640u>
67. Miller, S.L.; Orlemann, E.F. Non-Additivity of Polarographic Diffusion Currents with Mixtures of Certain Reducible Species. *J. Am. Chem. Soc.* 1953; 75: 2001-2003. <https://doi.org/10.1021/ja01104a516>



68. Velasco, G.; Gutiérrez-Granados, S.; Ponce de León, C.; Alatorre, A.; Walsh, F.C.; Rodríguez-Torres, I. The Electrochemical Re-

duction of Cr(VI) Ions in Acid Solution at Titanium and Graphite Electrodes. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016; 4: 3610-3617. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.08.004>

Информация об авторах / Information about the authors

М.А. Пономарь – аспирант, младший научный сотрудник, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В.В. Сарапулова – к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В.В. Гуляева – магистрант, лаборант, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Н.Д. Письменская – д.х.н., профессор, ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

M.A. Ponomar – Postgraduate Student, Junior Researcher, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

V.V. Sarapulova – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: vsarapulova@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7902-6662>

V.V. Gulyaeva – Master's student, laboratory assistant, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: vera_gulyaeva_2002@mail.ru; <https://orcid.org/0009-0002-9370-9432>

N.D. Pisenskaya – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation; e-mail: n_pismen@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5736-0136>

Статья поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6.018.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13046

Возможности генерации электрической энергии методом обратного электродиализа с использованием новых российских катионообменных мембран

Анастасия Викторовна Клевцова¹, Елизавета Сергеевна Коржова²,
Анна Сергеевна Кириченко³, Ксения Андреевна Кириченко^{1✉}

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, ksenia8kirichenko@gmail.com ✉

²Краснодарский компрессорный завод, Краснодар, Россия

³Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, Краснодар, Россия

Аннотация. Обратный электродиализ – это развивающийся метод генерации возобновляемой электрической энергии из энергии градиента солесодержания с использованием ионообменных мембран. Для улучшения перспектив внедрения обратного электродиализа требуется создание новых мембран, соответствующих требованиям стоимости, электропроводности и селективности, и совершенствование конструкции установок для устранения паразитных токов. Предметом исследования была проверка возможности генерации электрической энергии методом обратного электродиализа с использованием новых катионообменных мембран и установки, отличающейся от обычно используемых для обратного электродиализа отсутствием внутренних коллекторов раствора. Целью работы было исследование генерации электрической энергии методом обратного электродиализа с использованием мембранного пакета, содержащего катионообменные мембраны производства Краснодарского компрессорного завода и анионообменные мембраны производства Fujifilm. Для этого в установку подавали более разбавленный раствор, содержащий 0.1 г/дм³ NaCl, что имитировало солесодержание речной воды, и один из двух вариантов более концентрированного раствора; в первом варианте более концентрированный раствор содержал 10 г/л NaCl, что имитировало солесодержание морской воды, а во втором варианте для проверки влияния присутствия полизарядных ионов более концентрированный раствор одновременно содержал 9 г/дм³ NaCl и 1.215 г/дм³ Na₂SO₄. Методом варьирования сопротивления внешней нагрузки и регистрации значений скачка потенциала между концевыми электродами и силы тока во внешней цепи определяли зависимость генерируемой мощности от силы тока во внешней цепи. В результате было показано, что не содержащая внутренних коллекторов раствора установка с мембранным пакетом, включающим новые катионообменные мембраны, действительно способна генерировать электрическую энергию, что присутствие полизарядных ионов ожидаемо снижает генерируемую мощность и скачок потенциала, однако во всех случаях максимальный скачок потенциала между электродами оказался существенно ниже ожидаемого исходя из расчетных диффузионных потенциалов, а максимальная генерируемая мощность – существенно ниже достижимой на текущем уровне развития техники. Можно заключить, что одного лишь перехода к схеме, не содержащей внутренних коллекторов раствора, недостаточно для повышения эффективности установок, и перспективным становится пересмотр конструкции и сравнение свойств новых мембран с аналогами в устройствах, позволяющих лучше продемонстрировать их возможные преимущества.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, обратный электродиализ, возобновляемые источники энергии, энергия градиента солесодержания.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 24-29-20175. Авторы выражают благодарность за помощь и содействие председателю совета директоров ООО «Краснодарский компрессорный завод» И.В. Ворошилову.

Для цитирования: Клевцова А.В., Коржова Е.С., Кириченко А.С., Кириченко К.А. Возможности генерации электрической энергии методом обратного электродиализа с использованием новых российских катионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 363-372. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13046>

Original article

Possibilities of electricity generation by reverse electrodialysis using novel russian cation exchange membranes

Anastasiia V. Klevtsova¹, Elizaveta S. Korzhova²,

Anna S. Kirichenko³, Ksenia A. Kirichenko^{1✉}

¹Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, ksenia8kirichenko@gmail.com✉

²Krasnodar Compressor Plant LLC, Krasnodar, Russian Federation

³Kuban State Agrarian University named after I.T. Trubilin, Krasnodar, Russian Federation

Abstract. Reverse electrodialysis is an emerging method of generating renewable electrical energy from salinity gradient energy using ion exchange membranes. Improving the prospects for the implementation of reverse electrodialysis requires the development of novel membranes that meet the requirements of cost, conductivity and selectivity, and improvement of plant design to eliminate ionic shortcut currents. The subject of the study was determination of the possibility of generating electrical energy by reverse electrodialysis using novel cation exchange membranes and a cell that differs from those commonly used for reverse electrodialysis by the absence of internal manifolds. The aim of the work was to study the generation of electrical energy by reverse electrodialysis using a membrane stack containing cation exchange membranes produced by Krasnodar Compressor Plant and anion exchange membranes produced by Fujifilm. A more dilute solution contained 0.1 g/L NaCl simulating the salinity of river water, and one of the two variants of the composition of more concentrated solution were fed into the cell; in the first variant, the more concentrated solution contained 10 g/L NaCl, simulating the salinity of seawater, and in the second variant, the more concentrated solution simultaneously contained 9 g/L NaCl and 1.215 g/L Na₂SO₄ to test the effect of the presence of polycharged ions. By varying the resistance of the external load and recording the values of the potential drop between the end electrodes and the current in the external circuit, the dependence of the generated power on current in the external circuit was determined. As a result, it was shown that the cell not containing internal manifolds equipped with a membrane stack that included novel cation exchange membranes can be used to generate electric power, that the presence of polycharged ions reduces the generated power and potential drop as expected, but in all cases the maximum potential drop between the electrodes was significantly lower than the one calculated from the diffusion potentials, and the maximum generated power was significantly lower than achievable by state-of-the-art cells. It can be concluded that a mere transition to the scheme without internal solution collectors is not enough to improve the efficiency of the plants, and it is promising to revise the design and compare the properties of new membranes with analogs in devices that can better demonstrate their possible advantages.

Keywords: ion exchange membrane, reverse electrodialysis, renewable energy, salinity gradient power

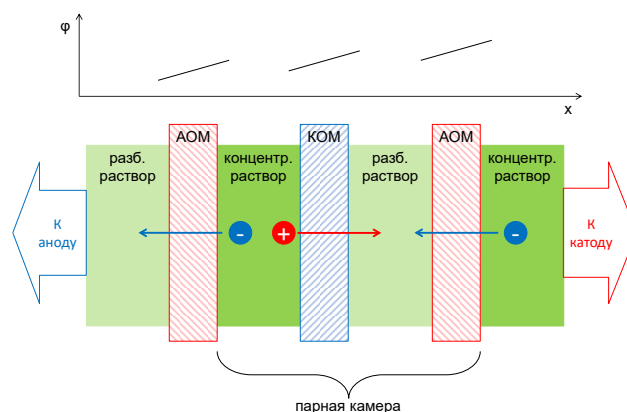
Acknowledgments: the research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation and the Kuban Science Foundation No. 24-29-20175. The authors would like to thank I.V. Voroshilov, Chairman of the Board of Directors of Krasnodar Compressor Plant LLC, for his help and assistance.

For citation: Klevtsova A.V., Korzhova E.S., Kirichenko A.S., Kirichenko K.A. Possibilities of electricity generation by reverse electrodialysis using novel Russian cation exchange membranes. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 363-372. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13046>

Введение

Доля возобновляемых источников на рынке генерации электрической энергии растет, и в случае Китая, обладающего, помимо огромных запасов ископаемого топлива, огромными производственными возможностями, генерация из возобновляемых источников позволяет покрыть более 25% энергопотребления [1]. Ис-

пользование возобновляемых источников особенно перспективно для регионов с подходящими климатическими условиями и перебоями центрального электроснабжения или его недоступностью; к примеру, для мест впадения рек в моря обсуждается использование энергии градиента солесодержания между более разбавленными и более концентрированным



АОМ – анионообменная мембрана, КОМ – катионообменная мембрана

Рис. 1. Состав парной камеры установки для обратного электролиза. Приведено направление основных потоков ионов и упрощенно показано возрастание электрического потенциала при увеличении количества мембран.

Fig. 1. Composition of the cell pair of the reverse electrodialysis unit. The direction of the main ion fluxes is given and the mechanism of growth of electric potential with increasing number of membranes is provided in simplified form.

ными растворами, практически доступной при трансформации энергии разности химических потенциалов в другие виды энергии. Мощность, которую теоретически можно извлечь при внедрении генерирующих установок во всех эстуариях мира, оценивается в 2.6 ТВт, а также 15000 ТВтч/год, а энергия, доступная для практического извлечения, оценивается в 625 ТВтч/год, что эквивалентно 3% мирового потребления [2].

Существуют два основных подхода к извлечению энергии градиента солесодержания. Первый – это осмотическая энергостанция, в которой растворы разделяет проницаемая только для растворителя мембрана, и в процессе осмоса возникает избыточное гидростатическое давление со стороны более концентрированного раствора, которое можно использовать для вращения турбины [3,4]. Вторым подходом является рассматриваемый в данной работе обратный электролиз [5]. В нем более концентрированный и более разбавленный раствор, разделенные проницаемыми только для ионов определенного знака заряда монополярными ионообменными мембранами, образуют повторяющуюся парную камеру. Вызванное диффузией движение

ионов через мембраны формирует диффузионный скачок потенциала. Очень упрощенная схема формирования диффузионных потенциалов и суммарного электродного потенциала приведена на рис. 1; детальное рассмотрение, учитывающее скачок потенциала на межфазных границах и падение потенциала в различных слоях раствора, приведено в статье [6]. Поддержание электронейтральности в двух конечных, электродных, камерах вызывает протекание электродных реакций, обеспечивающих движение электронов во внешней цепи.

Несмотря на большой теоретический потенциал градиента солёности как возобновляемого источника энергии, на настоящий момент широкому внедрению процесса препятствует ряд вопросов, включающих низкий токосъем с единицы площади мембран и их высокую стоимость, высокое омическое сопротивление мембран и потери генерируемой мощности в результате внутренних перетоков ячейки и прямого смешения растворов [7], а также снижение удельной мощности в присутствии двухвалентных ионов [8]. Для решения части возникающих вопросов можно адаптировать знания, полученные в результате изучения процесса обессоливания, концентрирования и

фракционирования растворов методом электродиализа, история которого насчитывает многие десятилетия [9-11]. Примерами вопросов, актуальных как для электродиализа, так и для обратного электродиализа, являются математическое описание массопереноса в каналах сложной геометрии [12,13], перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны [14-16], изменение свойств мембран в присутствии природных органических веществ [17,18].

Для снижения внутренних потерь на утечки растворов необходимо изменять конструкцию используемых аппаратов, к примеру, использовать схему без внутренних коллекторов растворов, что аналогично используемому в электродиализе подходу [19], и продолжать исследования в области создания новых мембран. Ионообменные мембраны, предназначенные для обратного электродиализа, должны обладать рядом трудносочетаемых свойств. Для минимизации внутренних омических потерь мембраны должны быть тонкими и иметь низкое удельное сопротивление. Это затрудняет применение ряда гетерогенных мембран, толщина которых составляет приблизительно 500 мкм [20]. Для облегчения промышленного применения и обеспечения долговременной стабильности свойств мембраны должны обладать механической прочностью [21], что легче обеспечить при использовании гетерогенных мембран по сравнению с гомогенными. Также мембраны должны обладать высокой селективностью по отношению к переносу противоиона. Это обуславливает интерес к поиску и характеристике новых мембран в процессе обратного электродиализа.

В этой работе изучена возможность генерации возобновляемой энергии с использованием установки, не использующей внутренние коллекторы, и новых катионообменных мембран, выпускаемых ООО «Краснодарский компрессорный за-

вод». Для этого при изменяемом сопротивлении во внешней цепи зарегистрированы зависимости скачка потенциала от силы тока во внешней цепи и генерируемой мощности во внешней цепи. Показано, что установка способна производить электрическую энергию, но на данный момент максимальные генерируемые мощность и скачок потенциала остаются небольшими по сравнению с аналогами и становится целесообразным оптимизация установки и более детальное изучение свойств мембран.

Экспериментальная часть

Установка для обратного электродиализа. Для генерации энергии методом обратного электродиализа была создана лабораторная установка, содержащая электродные камеры, парные камеры, через которые протекали растворы с различной концентрацией солей, и вспомогательную камеру. Парные камеры представляли собой индивидуальные концентрационные элементы, последовательное соединение которых создавало скачок потенциала между концевыми электродами. Каждая повторяющаяся парная камера состояла из камеры с разбавленным раствором, который во всех случаях содержал $0.100 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, и камеры с концентрированным раствором, который в одном случае содержал $10.000 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, а во втором – раствор, в котором 10% ионов Cl^- были заменены на эквивалентное количество SO_4^{2-} , так что итоговый раствор содержал $9.000 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ и $1.215 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Система, в которой концентрированный раствор содержал индивидуальный раствор NaCl , далее обозначена как вариант 1, а система, в которой в концентрированном растворе присутствовали двухзарядные ионы, далее обозначена как вариант 2.

Концентрация растворов в этой работе была подобрана для имитации солености Азовского моря и рек его бассейна, что соответствует условиям, доступным в прибрежных городах Краснодарского

края, испытывающих перебои с электро-снабжением в летний период. Перспективными областями применения обратного электродиализа является генерация электрической энергии при утилизации жидких высокоминерализованных отходов водоподготовительных установок [22] и опосредствованном смешении концентрата обессоливания и морской воды [23], что гораздо менее подвержено проблеме высокого сопротивления разбавленного раствора, однако в условиях Российской Федерации такие условия встречаются гораздо реже, чем традиционно рассматриваемые эстуарии крупных рек. Также широко рассматриваются другие системы, например, карбонизированные растворы этаноламинов [24].

Через электродные камеры циркулировал раствор, содержащий окислительно-восстановительную пару $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, обеспечивающую протекание электродной реакции, с концентрацией каждой комплексной соли 0.05 М и 1 М NaCl в качестве фонового электролита. Концевые электроды были выполнены из титановой сетки, покрытой смешанными оксидами металлов платиновой группы. Геометрические размеры сетки составили $5 \times 5 \text{ см}^2$.

Поскольку для поддержания устойчивого функционирования анионообменной мембраны необходимо предотвратить ее контакт с $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, в схему добавлена вспомогательная катионообменная мембрана так, чтобы мембранный пакет был с обеих сторон отделен от электродных камер катионообменными мембранами.

В парные камеры и во вспомогательную камеру растворы попадали под действием силы гравитации из емкостей, расположенных приблизительно на 50 см над уровнем установки, и после прохождения камер растворы сбрасывались. Отказ от использования принудительной прокачки раствора через парные камеры позволит обойти описанную проблему нерентабельности процесса по причине

превышения потребления электроэнергии насосами генерации электроэнергии [25], однако это осуществимо только для малых потребителей. Скорость потока раствора составила 60 мл/мин через каждую камеру. Для минимизации рисков перетоков между камерами не использовалась схема с внутренними коллекторами, а каждая камера была оборудована рамкой с индивидуальной системой подвода и отвода раствора. Подвод раствора осуществлялся снизу камер, а отвод – сверху с противоположной стороны; сторона, с которой осуществляется подвод раствора, чередовалась для камер с разбавленным и с концентрированным раствором, в результате чего установка работала в перекрестноточном режиме. Используемые рамки были распечатаны 3D принтером Phrozen Sonic Mighty 8K из смолы Anycubic Basic единым массивом с сепараторами-турбулизаторами. Толщина каждой рамки составила 2 мм.

Электродные камеры были объединены в цикл, через который раствор принудительно прокачивал перистальтический насос Heidoph Hi-Pump со скоростью $220 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Ионообменные мембраны. ООО «Краснодарский компрессорный завод» начал выпуск разработанных и произведенных Е.С. Коржовой новых катионообменных мембран, многие параметры которых не разглашаются в связи с процедурой патентования, однако известно, что они содержат сульфокатионитовый материал и армирующий материал. Мембраны не являются специально созданными для процесса обратного электродиализа, однако их небольшая толщина, составляющая $35 \pm 5 \text{ мкм}$, наличие обеспечивающего механическую прочность армирующего материала и достаточно высокая электропроводность делает их перспективными кандидатами для использования в процессе обратного электродиализа, а местное производство создает перспективы для внедрения и масштабирования

ния процесса [26]. Эти мембраны использовались в качестве внутренних катионообменных мембран в парных камерах.

В качестве анионообменных мембран в парных камерах использовались мембраны Fujifilm AEM Type-X, используемые в крупных проектах генерации энергии методом обратного электродиализа. Известно, что они содержат четвертичные аммониевые основания, их толщина составляет (115 ± 5) мкм, а электропроводность в растворе NaCl концентрацией 10 г/дм³ может быть оценена как 8 мСм/см. В качестве внешних катионообменных мембран в парных камерах использовались мембраны Fujifilm CEM Type-X. Известно, что они являются сульфокатионитовыми, их толщина составляет (115 ± 5) мкм, а электропроводность в растворе NaCl концентрацией 10 г/дм³ также может быть оценена как 8 мСм/см. Более подробно свойства мембран производства Fujifilm описаны в работах [27] и [28]. Существенным является то, что обе мембраны демонстрируют высокую селективность по отношению к переносу противоионов.

Процедура регистрации зависимости мощности от скачка потенциала. Для определения генерируемого скачка потенциала между концевыми электродами в ситуации, когда сопротивление нагрузки между ними бесконечно велико, в электронике известного также под термином «напряжение холостого хода», и регистрации зависимости генерируемой мощности от скачка потенциала запускали установку для обратного электродиализа, после чего к выходам концевых электродов подсоединяли цифровой мультиметр XDM1041 в режиме вольтметра и регистрировали максимальный генерируемый скачок потенциала, соответствующий напряжению холостого хода. Затем параллельно вольтметру присоединяли цепь, состоящую из цифрового амперметра Agilent U1251A в режиме амперметра и варьруемой нагрузки, представленной резисторами, и регистрировали скачки потенциалов и

силы тока при различных значениях внешней нагрузки, составлявшей от 1 Ом до 7500 Ом. Каждый эксперимент проводили в трех повторениях.

Обсуждение результатов

Напряжение холостого хода. Скачок потенциала, генерируемый установкой при бесконечно большом сопротивлении внешней нагрузки из градиента солесодержания в варианте 1, составил (601 ± 7) мВ. Это значение можно сравнить с суммарным диффузионным скачком потенциала, который можно рассчитать по уравнению Нернста (1):

$$E_N = \frac{\alpha RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{HC} C_{HC}}{\gamma_{LC} C_{LC}} \quad (1)$$

где α – средняя селективность мембраны, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, γ – коэффициент активности, C – молярная концентрация. Нижний индекс HC означает камеру с большей концентрацией соли, LC – камеру с меньшей концентрацией соли.

Если пренебречь неидеальной селективностью мембран и отклонением коэффициента активности от 1, то максимальный расчетный скачок потенциала для одной мембраны составляет 118 мВ, а суммарный скачок потенциала для всего мембранного пакета с учетом электродных камер составляет 1419 мВ. Видно, что измеряемый скачок потенциала существенно ниже этой величины. Разница не может быть полностью отнесена к неидеальной селективности новых ионообменных мембран, поскольку в работе [26] не было обнаружено аномалий свойств этих мембран и, кроме того, в системе помимо новых мембран присутствовали высоко-селективные мембраны производства Fujifilm. Частично эти потери могут быть объяснены внутренними перетоками раствора. Соответственно, для выяснения причин снижения скачка потенциала целесообразно как исследовать селектив-

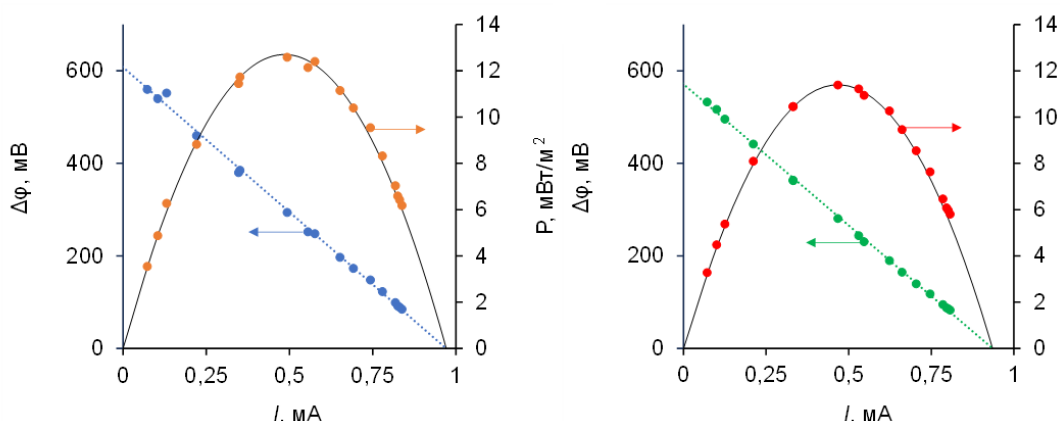


Рис. 2. Зависимость генерируемой удельной мощности и регистрируемого скачка потенциала между концевыми электродами от силы тока во внешней цепи в Варианте 1 (а) и Варианте 2 (б).

Fig. 2. Dependence of the generated specific power and the registered potential drop between the electrodes at end of stack on the current in the external circuit in Variant 1 (a) and Variant 2 (b).

ность использованных мембран, в частности, измерить концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости, а также определить числа переноса противоионов, так и провести контроль над отсутствием внутренних перетоков.

В Варианте 2 генерируемый скачок потенциала составил (571 ± 1) мВ, что соответствует описанной в опубликованных источниках потере генерируемой мощности в присутствии полизарядных ионов.

Удельная мощность. На рис. 2 приведены примеры кривых зависимости удельной мощности, генерируемой установкой в варианте 1 (а) и варианте 2 (б), от силы тока во внешней цепи.

Даже максимальные значения генерируемой удельной мощности составляют десятки милливольт, что существенно ниже, чем лучшие значения, сообщаемые в опубликованных источниках, достигающие тысяч милливольт [29,30]. Это легко объяснить более высоким внутренним сопротивлением ячейки, которое включает в себя различные слагаемые [31], не все из которых являются омическими, но тем не менее общее внутреннее сопротивление может быть рассчитано из закона Ома (2):

$$R_{int} = \frac{\Delta\phi}{I} - R_{ext} \quad (2)$$

где R_{ext} – сопротивление резистора, $\Delta\phi$ – скачок потенциала, регистрируемый вольтметром между концевыми электродами, I – сила тока во внешней цепи.

Суммарное внутреннее сопротивление ячейки R_{int} равно (96 ± 8) Ом в варианте 1 и (97 ± 7) Ом в варианте 2, в то время как сообщаемые сопротивления промышленных систем составляют единицы Ом [29]. Такая разница может быть объяснена несколькими отличиями. Первое из них – отличие в конструкции ячейки, при котором наличие внешних коллекторов и необходимость создания индивидуальных устройств для подвода и отвода раствора в каждой рамке требует рамок большей толщины, а именно 2 мм в использованной системе против нескольких десятков мкм в опубликованных источниках. Второе из них – отличие в концентрациях использованных растворов. Использование более разбавленных растворов повышает диффузионный потенциал в соответствии с Уравнением 1, но разбавленные растворы обладают большим электросопротивлением. Поиску баланса между генерируемым скачком потенциала и внутренним сопротивлением ячейки посвящена работа [32]. Целесообразным становится создание установки, обладающей внутренними коллекторами

раствора, и сравнение мощности, генерируемой различными установками для одинаковых пар растворов.

Заключение

Для конкурентоспособности генерации электрической энергии методом обратного электродиализа критически необходимо существование дешёвых ионообменных мембран, обладающих низкой толщиной и низким электросопротивлением. В этой работе была исследована производительность установки без внутренних коллекторов раствора, в состав которой входили катионообменные мембраны тестовой партии, выпускаемые местным производителем ООО «Краснодарский компрессорный завод», и катионообменные и анионообменные мембраны производства Fujifilm, используемые в крупных европейских проектах.

Показано, что скачок потенциала между концевыми электродами ячейки при бесконечно большом сопротивлении между ними, соответствующий понятию «напряжение холостого хода» в электронике, существенно ниже ожидаемого исходя из концентрации использованных растворов, что может быть объяснено как внутренними перетоками раствора вслед-

ствие дефектов тестируемой конструкции, так и неидеальной селективностью использованных мембран.

Максимальная генерируемая удельная мощность также не достигла лучших параметров, сообщенных в опубликованных источниках, что вызвано высоким внутренним электросопротивлением установки, связанным с большой толщиной камер и с высоким электросопротивлением более разбавленного раствора.

Проведенные исследования подвели возможные слабые места подхода и позволили определить направления дальнейшего совершенствования генерирующей установки и более подробной характеристики новых ионообменных мембран. Также целесообразным представляется проведение сравнения генерации энергии с использованием новых катионообменных мембран и с использованием серийно выпускаемых мембран, предназначенных для обратного электродиализа.

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. Leading countries by renewable energy consumption worldwide in 2023. Available at: <https://www.statista.com/statistics/237090/renewable-energy-consumption-of-the-top-15-countries/> (accessed 25.03.2025).
2. Alvarez-Silva O.A., Osorio A.F., Winter C., Practical global salinity gradient energy potential, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016; 60: 1387-1395. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.03.021>
3. Touati K., Tadeo F., Chae S.H., Kim J.H., Alvarez-Silva O. Pressure retarded osmosis: Renewable energy generation and recovery. Cambridge, Academic Press, 2017, 188 p.
4. Rahman S.N., Saleem H., Zaidi S.J., Progress in membranes for pressure retarded osmosis application, *Desalination*, 2023; 549:

116347. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116347>

5. Chae S., Kim H., Hong J. G., Jang J., Higa M., Pishnamazi M., Choi J.-H., Walgama R.C., Bae C., Kim I.S., Park J.-S., Clean power generation from salinity gradient using reverse electrodialysis technologies: Recent advances, bottlenecks, and future direction, *Chem. Eng. J.*, 2023; 452 pt. 4: 139482. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139482>

6. Pawlowski S., Geraldес V., Crespo J.G., Velizarov S., Computational fluid dynamics (CFD) assisted analysis of profiled membranes performance in reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2016; 502: 179-190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.031>

7. Veerman J., Post J.W., Saakes M., Metz S.J., Harmsen G.J., Reducing power losses



- caused by ionic shortcut currents in reverse electrodialysis stacks by a validated model, *J. Membr. Sci.*, 2008; 310(1-2): 418-430. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.032>
8. Yamane R., Ichikawa M., Mizutani Y., Onoue Y., Concentrated brine production from sea water by electrodialysis using exchange membranes, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1969; 8(2): 159-165. <https://doi.org/10.1021/i260030a003>
9. Shaposhnik V.A., Kesore K., An early history of electrodialysis with permselective membranes, *J. Membr. Sci.*, 1997; 136(1-2): 35-39. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(97\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00149-X)
10. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Milestones in the history of science (for the 170th anniversary of ion exchange discovery and the 130th anniversary of electrodialysis), *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy*, 2020; 20(2): 305-314. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2786> (In Russ.)
11. Zabolotskii V.I., Berezina N.P., Nikonenko V.V., Shaposhnik V.A., Tskhai A.A., Razvitie elektrodializa v Rossii, *Membrany*, 1999; (6): 4-27. (In Russ.)
12. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigor-chuk O.V., Local mass transfer during electrodialysis with ion-exchange membranes and spacers, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001; 37(11): 1164-1171.
13. Wang L., Zhao Y., Zhichun L., Liu W., Long R., Deep learning-assisted prediction and profiled membrane microstructure inverse design for reverse electrodialysis, *Energy*, 2024; 312: 133484. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.133484>
14. Kotov V.V., Isaev N.I., Shaposhnik V.A., Perenos slabykh elektrolitov cherez ionoobmennye membrany, *Zh. Fiz. Khim.*, 1972; 46: 539-540. (In Russ.)
15. Pismenskaya N., Nikonenko V., Auclair B., Pourcelly G., Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes: Current-voltage characteristics, *J. Membr. Sci.*, 2001; 189(1): 129-140. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00405-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00405-7)
16. Gaber R.I., Le T.P.P., Alhseinat E., Nogueira R.P., Shetty D., Hasan S.W., Banat F., Energy recovery from produced water via reverse electrodialysis: The role of heavy metals and soluble organics on process performance, *Energy Conversion and Management*, 2023; 293: 117433. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117433>
17. Slavinskaya G.V., Shaposhnik V.A., Pilkina O.I., Strizhak N.P., Kuznetsova N.S., Izmenenie elektrohimicheskikh svoystv anionoobmennoj membrany MA-40 v vodnykh rastvorakh ful'vokislot, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 1989; 11(9): 813-316. (In Russ.)
18. Kingsbury R.S., Liu F., Zhu S., Boggs C., Armstrong M.D., Call D.F., Coronell O., Impact of natural organic matter and inorganic solutes on energy recovery from five real salinity gradients using reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2017; 541: 621-632. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.038>
19. Jin D., Jin Y., Sustainable power generation from salinity gradients by reverse electrodialysis: Influence of divalent ions, *Chemical Engineering Research and Design*, 2023; 198: 69-80. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.08.044>
20. Loza S.A., Korzhov A.N., Romanyuk N.A., Smyshliaev N.A., Modificirovannye ionoobmennye membrany dlya obratnogo elektrodializa, Physical chemistry and electrochemistry of molten and solid electrolytes", Proceedings of the XVIII Russian Conference, September 21-25, 2020, Nalchik, 2020, 211-212. (In Russ.)
21. Avci A.H., Rijnaarts T., Fontananova E., Di Profio G., Vankelecom I.F.V., De Vos W.M., Curcio E., Sulfonated polyethersulfone based cation exchange membranes for reverse electrodialysis under high salinity gradients, *J. Membr. Sci.*, 2020; 595: 117585. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117585>
22. Filimonova A.A., Chichirov A.A., Chichirova N.D., The utilization of highly mineralized liquid waste from a chemical desalination water treatment plant of a TPP with the generation of electrical energy by reverse electrodialysis, *Membranes and Membrane Technologies*, 2021; 3(5): 344-350. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050059>
23. Semenyuk A.V., Knyajev V.V., Garmash S.A., Ship water-desalinating installation with electric power development, *Nauchnye problemy transporta Sibiri i Dal'nego Vostoka*, 2010; (2): 340-343. (In Russ.)
24. Novitsky E.G., Grushevenko E.A., Vasil'evsky V.P., Volkov A.V., Studying the possibilities of generating electric-power by reverse electrodialysis of monoethanolamine aqueous

solutions, *Membranes and Membrane Technologies*, 2020; 2(2): 109-114. <https://doi.org/10.1134/S2218117221050059>

25. Bykov V.I., Il'ina S.I., Ravichev L.V., Production of electrical energy from industrial wastewater using reverse electrodialysis, *Industrial Processes and Technologies*, 2023; 3(2(9)): 79-85. [https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-2\(9\)-79-85](https://doi.org/10.37816/2713-0789-2023-3-2(9)-79-85)

26. Ponomar M., Korzhova E., Lopatin D., Sarapulova V., Dammak L., Voroshilov I., Characterization of pore-filling cation-exchange membrane in sodium chloride solution, "Ion transport in organic and inorganic membranes", Proceedings of the International conference, May 27 – June 01, 2024, Sochi, 2024: 239-241.

27. Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V., Transport characteristics of Fujifilm ion-exchange membranes as compared to homogeneous membranes AMX and CMX and to heterogeneous membranes MK-40 and MA-41, *Membranes (Basel)*, 2019; 9(7): 84. <https://doi.org/10.3390/membranes9070084>

28. Rijnaarts T., Huerta E., van Baak W., Nijmeijer K., Effect of divalent cations on RED

performance and cation exchange membrane selection to enhance power densities, *Environ. Sci. Technol.*, 2009; 51(21): 13028-13035. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.7b03858>

29. Veerman J., de Jong R.M., Saakes M., Metz S.J., Harmsen G.J., Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density, *J. Membr. Sci.*, 2009; 343(1-2): 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.05.047>

30. Vermaas D.A., Guler E., Saakes M., Nijmeijer K., Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis, *Energy Procedia*, 2012; 20: 170-184. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.03.018>

31. Lacey R.E., Energy by reverse electrodialysis, *Ocean Engineering*, 1969; 3(1): 1-47. [https://doi.org/10.1016/0029-8018\(80\)90030-X](https://doi.org/10.1016/0029-8018(80)90030-X)

32. Loza S.A., Korzhov A.N., Loza N.V., Romanyuk N.A., Energy generation by reverse electrodialysis, "Energy Systems", Proceedings of the IV International Scientific and Technical Conference, October 31 – November 01, 2019, Belgorod, 2020, article 012057.

Информация об авторах / Information about the authors

А.В. Клевцова – младший научный сотрудник, научно-исследовательской части, PhD in Agriculture, Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

Е.С. Коржова – руководитель проекта, PhD, ООО «Краснодарский компрессорный завод», Краснодар, Россия

А.С. Кириченко – доцент кафедры электротехники, теплотехники и возобновляемых источников энергии, к.т.н., Кубанский государственный аграрный университет им. И.Т. Трубилина, Краснодар, Россия

К.А. Кириченко – старший научный сотрудник научно-исследовательской части, к.х.н., Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

A.V. Klevtsova – junior researcher of research and development department, PhD in Agriculture, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-1157-7991>

E.S. Korzhova – project leader, PhD, Krasnodar Compressor Plant Ltd., Krasnodar, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-3863-4418>

A.S. Kirichenko – senior lecturer of department of electric engineering, thermotechnics and renewable energy sources, PhD in technical sciences, Kuban State Agrarian University Named After I.T. Trubilin, Krasnodar, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0002-1256-7632>

K.A. Kirichenko – senior researcher of research and development department, PhD in chemical sciences, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, e-mail: ksenia8kirichenko@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9152-1105>

Статья поступила в редакцию 19.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 19.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.72:544.65:661.183.123.7

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13047

Диффузия и химическая реакция осаждения меди в ионообменной матрице

Тамара Александровна Кравченко^{1✉}, Олег Александрович Козадеров¹,
Татьяна Евгеньевна Фертикова², Иван Александрович Головин¹,
Андрей Эдуардович Мартынов¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация,
krav280937@yandex.ru[✉]

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Российская Федерация

Аннотация. Исследован процесс химического осаждения меди в зернистый макропористый сульфокатионообменник различными восстановителями (дитионит натрия, боргидрид натрия) в режимах одно- и многократных циклов насыщения и восстановления (1-10). Кинетика процесса осаждения удовлетворительно описывается моделью внутренней диффузии, сопровождающейся химической реакцией. Полученный по экспериментальным данным кинетический комплекс $\bar{D}\gamma$, включающий коэффициенты внутренней диффузии и распределения коиона-восстановителя между фазами, имеет на порядок более низкие значения, чем для сорбции противоиона меди.

Обнаруженное на срезах зерен замедленное движение границы образования конечного продукта в сравнении с промежуточными стадиями свидетельствует о лимитирующей стадии внутренней диффузии коионов восстановителя. Из сравнения двух восстановителей, взятых в равных массовых долях, следует, что дитионит натрия восстанавливает ионы меди до металлических частиц через стадии замедленного образования промежуточных соединений, а боргидрид натрия более быстро осаждает частицы меди, скорее всего, вследствие участия в общем процессе выделяющегося в химической реакции водорода.

Установлено, что от цикла к циклу осаждение происходит с одинаковой скоростью, предварительно осажденная медь не препятствует дальнейшему накоплению металла, что возможно благодаря проведению повторных циклов осаждения в матрице со вновь освобождающимися после восстановления металла ионогенными центрами и переводом их в исходную водородную ионную форму.

Ключевые слова: химическое осаждение, наночастицы металлической меди, ионообменная матрица, кинетика диффузии и химической реакции.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025-2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Для цитирования: Кравченко Т.А., Козадеров О.А., Фертикова Т.Е., Головин И.А., Мартынов А.Э. Диффузия и химическая реакция осаждения меди в ионообменной матрице // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 373-388. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13047>

Original article

Diffusion and chemical reaction of copper deposition in an ion-exchange matrix

Tamara A. Kravchenko^{1✉}, Oleg A. Kozaderov¹, Tatiana E. Fertikova²,
Ivan A. Golovin¹, Andrey E. Martynov¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, krav280937@yandex.ru[✉]

²N.N. Burdenko Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The process of chemical deposition of copper into a granular macroporous sulfocation exchanger with different reducing agents (sodium dithionite, sodium borohydride) in modes of single and multiple cycles of saturation and reduction (1-10) has been investigated. The kinetics of the deposition process is satisfactorily described by the model of internal diffusion accompanied by chemical reaction. The kinetic complex $\bar{D}\gamma$, including the coefficients of internal diffusion and the distribution of the reducing ion between phases, obtained from experimental data, has an order of magnitude lower values than for the sorption of the copper counterion. The slow motion of the boundary of the final product formation detected on the grain sections in comparison with the intermediate stages testifies to the limiting stage of the internal diffusion of the reducing agent ions. From the comparison of two reducing agents taken in equal mass fractions, it follows that sodium dithionite reduces copper ions to metal particles through the stages of slow formation of intermediate compounds, and sodium borohydride more rapidly precipitates copper particles, most likely due to the participation in the overall process of hydrogen released in the chemical reaction.

It was found that from cycle to cycle deposition occurs at the same rate, pre-deposited copper does not prevent further accumulation of metal, which is possible due to repeated cycles of deposition in the matrix with newly released after the reduction of metal ionogenic centers and their conversion to the original hydrogen ionic form.

Keywords: chemical deposition, metallic copper nanoparticles, ion exchange matrix, kinetics of diffusion and chemical reaction.

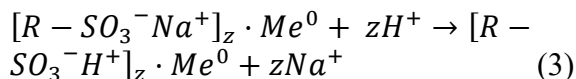
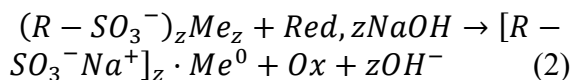
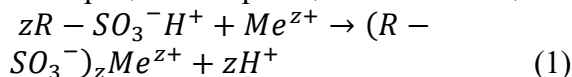
Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2025-2027, project no. FZGU-2025-0001.

For citation: Kravchenko T.A., Kozaderov O.A., Fertikova T.E., Golovin I.A., Martynov A.E. Diffusion and chemical reaction of copper deposition in an ion-exchange matrix. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 373-388. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13047>

Введение

Наноматериалы «металл-ионообменник» находят широкое применение при реализации различных технологий, включая получение ультрачистой воды. Глубокое удаление растворенного молекулярного кислорода является обязательным требованием современной микроэлектроники, предъявляемым к качеству обескислороженной воды, которая применяется в производстве интегральных схем на этапе предварительной подготовки кремниевых пластин. Для решения актуальной задачи по наиболее полному удалению из воды такого сильного окислителя, как растворенный кислород, в качестве сорбентов перспективным является использование металлсодержащих нанокомпозиов. При этом известны разные подходы к синтезу нанообъектов [1-4]. Одними из удачных стратегий синтеза являются жидкофазные химические способы. Большей частью наночастицы термодинамически неустойчивы и подвергаются агломерации. Для предотвращения этого неблагоприятного явления рассматривается синтез наночастиц в пористых полимерных матрицах, в частности,

ионообменных материалах, изолирующих частицы друг от друга [5-12]. Кроме того, снижается поверхностное натяжение, являющееся основной движущей силой процессов агрегации наночастиц.



Здесь R – полимерная матрица, $-SO_3^-$ – ионогенный центр, z – заряд ионов металла, Red , Ox – восстановленная и окисленная формы восстановителя соответственно, Me^0 – металл (Ag, Cu, Bi и др.). Многократное циклическое повторение реакций (1) – (3) дает возможность получить нанокомпозит с высоким содержанием равномерно распределенных частиц металла общей формулой $[R - SO_3^- H^+]_{zn} \cdot Me_n^0$, где n – число атомов металла в расчете на z моль ионогенных центров матрицы.

Наличие функциональных групп в пространственной структуре ионообменного материала гарантирует равномерное

ионообменное распределение катионов металла, поскольку именно сосредотачиваясь возле ионогенных групп, осаждаемый из них металл в виде наночастиц заполняет отдельные участки в порах и на поверхности. Локальные дефекты обуславливают большую каталитическую активность, а совместное использование металлов и различных гетероатомов дает синергический эффект [13-15]. Наличие в структуре полимерной матрицы атомов азота и кислорода приводит к появлению комплексов с ионами металлов, дополнительно способствуя зародышеобразованию, формированию первичных металлических кластеров и самоорганизации наночастиц. В свою очередь заряженные промежуточные комплексы понижают энергию системы, облегчая адсорбцию кислорода.

В результате совокупности таких процессов возникают нанокompозитные материалы, в которых наружная и внутренняя поверхность открыта для высокоэффективного проведения каталитических, электрокаталитических, химических и сорбционных процессов [16-23]. Благодаря тому, что металл находится в диспергированном состоянии в ионообменных материалах и легко доступен для окисления, нанокompозиты хорошо сорбируют молекулярный кислород в редокс-процессах. Ионообменная матрица создает специальные условия для реакции и способствует переносу кислорода к активным центрам при помощи гидрофильных и гидрофобных областей, способных растворять кислород [24, 25]. В качестве активных металлов для взаимодействия с кислородом наиболее изучены медь и серебро. Результаты исследований показывают, что скорость редокс-сорбции кислорода зависит от размера частиц металла.

В нанокompозитных материалах может проявляться размерный эффект, т.е. зависимость свойств от размера составляющих его структуры. Синтез наночастиц может осуществляться как в пористых

ионообменниках (гранулы, мембраны, волокна), так и в дендримерных оболочках. В пористых матрицах частицы занимают, как правило, микро-, мезо- или макропоры, что и определяет зачастую их конечный размер. Показана принципиально важная роль первичного размерного эффекта: размера индивидуальных наночастиц, их распределения по размерам и распределения по матрице полимера [5, 6, 12, 21, 26, 27]. Можно увидеть определенную закономерность: с ростом числа циклов ионообменного насыщения – химического осаждения меди закономерно возрастает емкость, а также растет размер частиц меди. Следовательно, оба этих размерных фактора взаимосвязаны, и рассматривать их влияние на скорость поглощения кислорода целесообразно в совокупности. Обнаружен перколяционный эффект электронной проводимости нанокompозитов, и на этой основе определена важная роль вторичного размерного эффекта: коллективного взаимодействия наночастиц. Был установлен тот порог в содержании металлического компонента, свыше которого нецелесообразно накапливать наночастицы металла в полимере, т.к. это не приводит к дальнейшему росту выхода продукта. Получен практически необходимый критерий эффективности процесса: коллективные взаимодействия наночастиц повышают эффективность процесса, но главным образом на самой первой, начальной стадии, пока взаимодействия только начинаются, в силу чего наноструктура наиболее дефектна. Важную роль играет характер распределения частиц металла по объему ионообменной матрицы [28].

Кинетическое описание окислительно-восстановительной сорбции в нанокompозитах металл-ионообменник основано на моделях с движущейся реакционной границей, применяемых для реакций с ионообменниками и редокситами. Теоретическое описание основано на модели Гельфериха, которая включает уравнение для диффузии окислителя и уравнение

движения границы реакции [29-31]. Наиболее интересны работы [5, 32] по кинетике осаждения меди в ионообменные матрицы. Кинетика удовлетворительно описывается моделью внутренней диффузии с движущейся границей химической реакции восстановления противоионов меди. Бифункциональность и размерные эффекты наноконструктов металл-ионообменник учитываются в моделях [5, 33].

Ионообменные пористые основы зарекомендовали себя в качестве удобных нанореакторов для синтеза наноконструктов с заданными характеристиками. Данные литературы за последние годы говорят о достаточно большом количестве работ, посвященных преимущественно получению и изучению свойств этих объектов. Таким же важным и с фундаментальной и прикладной точек зрения вопросам, как исследование реакций, в которые они могут вступать, является установление взаимосвязи их структуры и состояния с активностью и механизмом, чему уделяется внимание в меньшей степени. Подчас из рассмотрения исключается бифункциональная природа таких материалов: целевым компонентом считается нанодисперсный металл, в то время как ионогенные центры лишь помогают добиться получения равномерно распределенных и обособленных наночастиц, хотя на этом роль ионообменной матрицы не ограничивается, одновременно она и сама может выступать в качестве активного участника химического процесса.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании скорости химического осаждения меди в макропористую ионообменную матрицу, определении кинетических параметров получения наноконструктов с различным содержанием осажденной меди.

Экспериментальная часть

Для реализации поставленных задач был использован макропористый сильно-кислотный сульфокатионообменник КУ-23 15/100 (Россия) [34]. Он представляет

собой смолу на основе сшитого полистирола со сферической формой гранул, содержащую группы сульфокислоты. Основные физико-химические характеристики ионообменника КУ-23 15/100: размер гранул 0.3-1.3 мм, площадь поверхности 30-40 м²/г, диаметр пор 10-100 нм, объем пор 0.4-0.6 см³/г, ионообменная ёмкость по противоионам водорода 1.25 ммоль-экв/см³. Высокая обменная ёмкость и оптимальный радиус зерна способствуют осаждению наночастиц металла и проведению целевого процесса. Высокая степень сшивки в сочетании с компактной структурой гранулы обеспечивают химическую и механическую стабильность данного материала.

Перед синтезом медьсодержащих наноконструктов сухая матрица доводилась до состояния предельного набухания (выдерживание в 2 М растворе NaCl в течение суток). Затем проводили кислотно-основное кондиционирование. Для этого ионообменник обрабатывали в динамических условиях растворами с постепенно уменьшаемой концентрацией (1.0; 0.5 и 0.25 М) HCl и NaOH из соотношения трех объемов раствора на один объем смолы. После каждого пропускания раствора кислоты/щелочи ионообменник промывался дистиллированной водой до нейтрального значения pH. В качестве основы для получения наноконструкта медь-ионообменник использовался макропористый сульфокатионообменник в исходной водородной ионной форме в виде сферических зерен.

Процесс синтеза наноконструктов, содержащих дисперсную медь, можно рассматривать как процесс осаждения меди из раствора с последующим ее восстановлением. Химическое осаждение включает последовательные стадии (1)-(3) насыщения противоионами осаждаемого металла, их восстановления и перевода полученного композита в исходную ионную форму. При этом состояние металлических частиц в наноконструкте сильно зависит от условий синтеза.

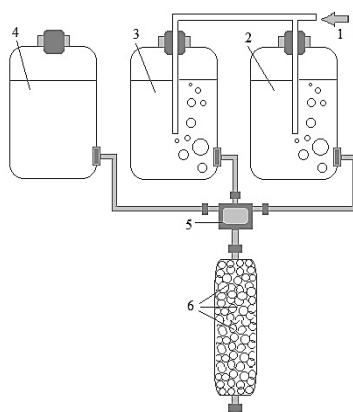


Рис. 1. Схема установки для синтеза нанокompозита медь – сульфокатионообменник: 1 – ток аргона, 2 – дистиллированная вода, 3 – раствор насыщения CuSO_4 , 4 – раствор восстановителя $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в NaOH , 5 – трехходовый кран, 6 – колонка с зернами подготовленного ионообменника.

Fig. 1. Scheme of the installation for the synthesis of a copper – sulfocation exchanger nano-composite: 1 – argon current, 2 – distilled water, 3 – CuSO_4 saturation solution, 4 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ solvent solution in NaOH , 5 – three-way tap, 6 – column with grains of a prepared ion exchanger.

Существуют два варианта получения нанокompозита – динамический и статический. В работе использовали оба метода: динамический для определения емкости и исследования кинетики осаждения металла, статический для микроскопических исследований границ распространения продуктов химического осаждения металла. Преимуществами синтеза в динамике является короткое время контакта раствора с зернами, и, как следствие, экспрессность метода. Для исключения воздействия градиента концентрации восстановителя по высоте колонны, применялись небольшие колонки и объем зерен, не превышающий 10 см^3 , а также низкие скорости пропускания растворов.

Основные процедуры синтеза (рис. 1):

1. Насыщение ионообменной смолы ионами металла. Раствор, в котором содержатся ионы меди 6% (масс.) CuSO_4 (молярная концентрация 0.375 М) пропускается через слой зерен ионообменника в H^+ -форме, засыпанных в колонку, снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Количество расходуемого раствора находится в соотношении 5:1 к объему смолы, время пропускания 30-40 мин. На этой стадии синтеза идёт замена противоионов водорода

ионогенных центров на эквивалентное количество ионов меди из внешнего раствора. Далее происходит отмывка ионообменника в Cu^{2+} форме от необменно поглощенного электролита дистиллированной водой сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество объема пропускаемой воды к объему смолы 10:1, время пропускания 1 ч. Контроль полноты отмывки проверяется добавлением к пробе фильтрата рабочего раствора восстановителя, в этом случае не должен образовываться осадок темного цвета.

2. Восстановление до металлического состояния. Ионообменник, содержащий противоионы металла, восстанавливается свежеприготовленным раствором восстановителя в сочетании с щёлочью 6% (масс.) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (6% масс. NaBH_4) в 2.5% (масс.) NaOH . Раствор пропускается снизу вверх при четных циклах осаждения металла и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Соотношение объема раствора восстановителя к объему зерен 8:1, время пропускания 1 ч. Полнота восстановления смолы раствором восстановителя контролируется добавлением к пробе фильтрата рабочего раствора насыщения. Ожидается образование осадка темного цвета. Отмывка дистиллированной водой

проводится сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество объема пропускаемой воды к объему смолы 10:1, время пропускания 1 ч. Для перевода нанокompозита в H^+ -форму синтезированный материал обрабатывали раствором H_2SO_4 и отмывали обескислороженной дистиллированной водой.

Числом циклов обработки регулируется количество металлической меди в ионообменнике (от 1 до 10 и выше ммоль-экв/см³). Вода и растворы кислоты, заранее в течение часа и во время пропускания через колонку с материалом обескислороживались в токе аргона Ar во избежание окисления нанокompозита. Для перевода нанокompозита в Na^+ -форму синтезированный материал обрабатывали раствором Na_2SO_4 и отмывали обескислороженной дистиллированной водой.

Ёмкость по металлу – основной параметр, определяющий максимальное в заданном цикле осаждения количественное содержание металла в нанокompозите. С целью определения количества меди в НК переводили металл в растворимое состояние и далее анализировали его концентрацию в растворе. Ёмкость по металлу определяли по следующей методике.

1. Отбирали 1 см³ нанокompозита медь-катионообменник в стеклянный химический стакан, устанавливали его на водяную баню и добавляли порциями по 10 см³ 10% азотную кислоту, пока весь металл, содержащийся в образце не перешёл в раствор, а именно когда при добавлении новой порции HNO_3 к пробе не перестал образовываться зелено-голубой раствор нитрата меди.

2. Далее все порции собирали в мерную колбу на 100 см³, объем доводили до метки дистиллированной водой.

3. Отбирали аликвоту 10 см³ и переносили её в коническую колбу, прибавляли 20 см³ дистиллированной воды и буферную смесь (20 г/дм³ NH_4Cl + 100 см³ NH_3), пока раствор не приобрел синюю окраску. Аммиачный буфер (pH 11-13)

использовали для создания щелочной среды и нейтрализации азотной кислоты.

4. Концентрацию ионов меди в анализируемом растворе определяли комплексонометрическим титрованием 0.1 моль-экв/дм³ трилоном Б и мурексидом в качестве индикатора. Добавляли мурексид до изменения цвета исходного раствора, а титрование трилоном Б проводили, пока раствор не становился малинового цвета.

Для расчёта ёмкости нанокompозита по меди и в общем случае количества осажденной меди использовали формулу:

$$\varepsilon = \frac{V_T \cdot C_T \cdot V_{p-pa}}{V_{аликвоты} \cdot V_{ио}}, \quad (4)$$

где V_T – объем трилона Б, пошедшего на титрование, см³; C_T – концентрация трилона Б 0.1 моль-экв/дм³; V_{p-pa} – объем раствора 100 см³, $V_{аликвоты}$ – объем аликвоты 5 см³, $V_{ио}$ – объем ионообменника 1 см³.

В статических экспериментах определение количества осажденного во времени металлического компонента проводили с помощью комплексонометрического титрования. Первоначально ионообменник переводили в медную форму 6% раствором сульфата меди $CuSO_4$, отмывали дистиллированной водой. В пробирках, периодически перемешивая, приводили в контакт с щелочным раствором восстановителя 6% $Na_2S_2O_4$ (6% $NaBH_4$) в 2.5% $NaOH$, быстро доставали из раствора, промывая водой, проводили комплексонометрический анализ на медь, а также делали срез зерна, помещали в капле воды на рабочую поверхность микроскопа марки Bresser LCD MICRO 5MP (Germany) с увеличением 40X.

Обсуждение результатов

Скорость осаждения металла. Исследовали процесс химического осаждения меди в сферическую ионообменную матрицу и определяли количественное содержание металла в медьсодержащем нанокompозите. Химическое осаждение меди проводили при разном времени обработки щелочным раствором восстановителя. Количество осажденной меди Q ,

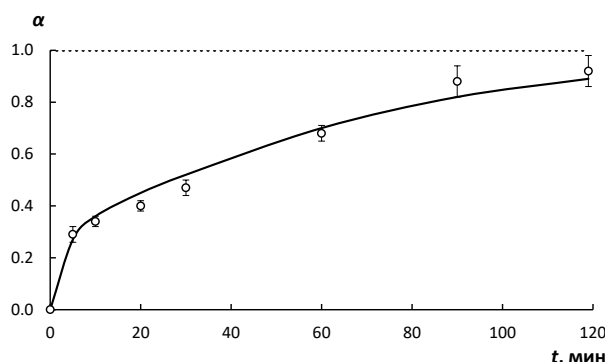


Рис. 2. Зависимость степени полноты насыщения α ионообменной матрицы металлической медью от времени эксперимента t . Условия эксперимента: раствор восстановителя $0.37 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.63 \text{ M NaOH}$, количество циклов осаждения меди $N = 1$

Fig. 2. Dependence of the degree of saturation of the α ion exchange matrix with metallic copper on the experimental time t . Experimental conditions: reducing agent solution $0.37 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.63 \text{ M NaOH}$, number of copper precipitation cycles $N = 1$

как и емкость нанокompозита по меди, рассчитывали по уравнению (4). Степень полноты осаждения меди определяли по формуле

$$\alpha = \frac{Q}{\varepsilon}. \quad (5)$$

По описанной выше методике проведен однократный процесс осаждения меди в поры матрицы КУ-23 до того момента, когда количество меди достигло постоянного значения. Емкость полученного нанокompозита по меди составила $\varepsilon = 1.30 \text{ ммоль-экв/см}^3$ в соответствии с ионообменной емкостью по противоионам водорода.

Полученная кинетическая зависимость для степени полноты осаждения металлической меди приведена на рис.2. Отмечается довольно быстрое развитие процесса химического осаждения меди из собственных противоионов макропористой сульфокатионообменной матрицы. Со временем этот процесс замедляется из-за диффузионных ограничений, которые создают осажденные в поверхностных слоях зерен сульфокатионообменника наночастицы металлической меди. Через 120 мин. степень насыщения составляет около 90% от максимально возможного насыщения. Степень заполнения ионообменной матрицы увеличивается за счет более длительного контакта зерен с щелочным раствором дитионита

натрия, вследствие чего в порах осаждается большее количество меди. Со временем процесс замедляется, ионообменник достигает полной емкости по металлу.

Скорость процесса восстановления меди не зависит от скорости внешнего потока раствора и определяется диффузией внутри зерна. Это подтверждается данными эксперимента, обработка которых проводилась в рамках математической модели внутридиффузионной кинетики с движущейся границей химической реакции [5, 30]

$$3 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - 2\alpha = \frac{6\bar{D}\gamma C_0}{R_0^2 \varepsilon} t, \quad (6)$$

где α – степень полноты осаждения меди; \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии иона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{м}^2/\text{с}$; γ – коэффициент распределения ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ между раствором и сорбентом с осажденным металлом, C_0 – концентрация ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, моль-экв/м^3 ; R_0 – радиус сферического зерна ионообменника, м ; ε – ёмкость по меди, моль-экв/м^3 ; t – время процесса, с .

По данным рис.2 рассчитывали функциональную зависимость степени полноты осаждения металла α от времени процесса t . Строили зависимость функции $y(\alpha)$ (левая часть уравнения (6)) от t для определения наклона полученной

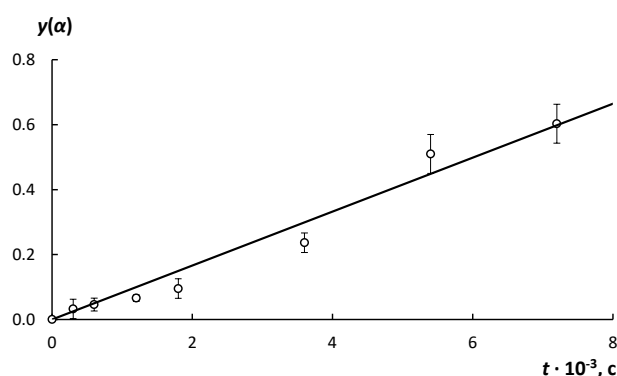


Рис. 3. Функциональная зависимость степени полноты насыщения $y(\alpha)$ ионообменной матрицы металлической медью от времени эксперимента t , рассчитанная по уравнению (6). Условия эксперимента: раствор восстановителя $0.37 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.63 \text{ M NaOH}$, количество циклов осаждения меди $N = 1$.

Fig. 3. Functional dependence of the degree of saturation of the $y(\alpha)$ ion exchange matrix with metallic copper on the experimental time t , calculated according to equation (6). Experimental conditions: reducing agent solution $0.37 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 0.63 \text{ M NaOH}$, number of copper deposition cycles $N = 1$.

прямой (рис.3). По полученному тангенсу угла рассчитывали комплексный кинетический параметр

$$\bar{D}_\gamma = \frac{tg \alpha \cdot R_0^2 \cdot \varepsilon}{6 \cdot C_0}. \quad (7)$$

Расчёт проводился по следующим данным эксперимента: $tg \alpha = 8.38 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$; $R_0 = 0.0004 \text{ м}$; $\varepsilon = 1.30 \cdot 10^6 \text{ ммоль-экв/м}^3$; $C_0 = 0.74 \cdot 10^6 \text{ ммоль-экв/м}^3$. Кинетический комплекс, включающий коэффициент внутренней диффузии иона $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, составил $\bar{D}_\gamma = 3.9 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Ранее в [5] был найден кинетический комплекс \bar{D}_γ для внутренней диффузии противоионов Cu^{2+} . Для одного цикла осаждения меди он составил $4.1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, значение которого характеризует замедленную диффузию противоионов меди. Результаты, приведенные на рис. 3, также указывают на внутридиффузионный механизм процесса осаждения меди. Однако теперь замедленной стадией является, скорее всего, внутридиффузионный перенос коионов восстановителя $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ к частицам прекурсора гидроксида меди в порах зерен сульфокатионообменника КУ-23, о чем свидетельствует почти на порядок более низкое значение кинетического комплекса \bar{D}_γ .

В таком случае химические стадии ионного обмена и окислительно-восстановительного превращения (1)-(3) не лимитируют скорость процесса. Однако учитывая, что окислительно-восстановительное превращение идет через собственные промежуточные стадии, фронт распространения промежуточных и конечных продуктов по порам матрицы может иметь разную скорость, о чем свидетельствуют ранее проведенные нами рентгенофазовые исследования [5].


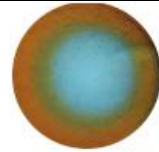
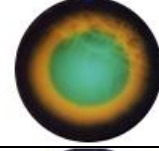
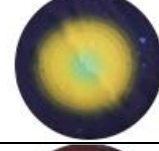
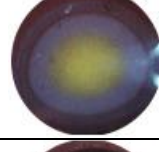


Для выяснения механизма и скорости протекания отдельных стадий ниже приведены количественные оценки для процесса осаждения меди на срезах зерен получаемых нанокомпозитов.

Механизм осаждения. Микроскопические исследования срезов зерен показали, что при использовании щелочного раствора восстановителя $6\% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ процесс осаждения меди постепенно развивается во времени через образование промежуточных соединений. Для сравнения был взят иной восстановитель $6\% \text{ NaBH}_4$ с тем же процентным содержанием в растворе, что и дитионит натрия. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

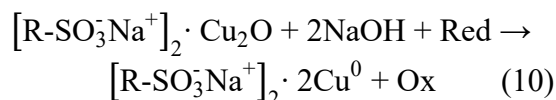
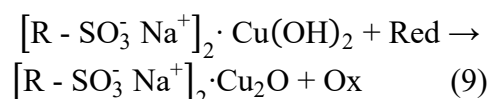
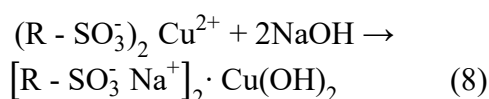
В первом случае видно, что зерно ионообменника заполняется послойно.

Таблица 1. Типичные фотографии срезов зерен и экспериментальные данные по границам продвижения слоя осажденной меди в ионообменнике КУ-23 в зависимости от времени его контакта с щелочным раствором восстановителя 6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Table 1. Typical photographs of grain sections and experimental data along the boundaries of the advance of the deposited copper layer in the KU-23 ion exchanger, depending on the time of its contact with an alkaline solution of the reducing agent 6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Время t , мин	Безразмерная пространственная координата ξ	Степень полноты осаждения α	Вид среза зерна
0	1	0	
3	0.95 ± 0.09	0.39 ± 0.04	
5	0.80 ± 0.08	0.63 ± 0.06	
10	0.72 ± 0.07	0.75 ± 0.08	
30	0.48 ± 0.05	0.93 ± 0.09	
60	0	1	
120	0	1	






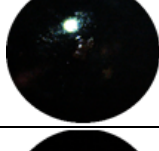
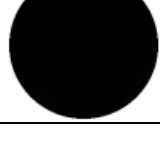
Ионы меди восстанавливаются через промежуточные соединения ($\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O).



Прежде всего протекает химическая реакция между смещенными с функциональных групп противоионами Cu^{2+} и коионами OH^- в поровом растворе с образованием $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а восстановление меди идет в основном из сформированного таким образом осадка. Гидроксид натрия в растворе восстановителя выпол

Таблица 2. Типичные фотографии срезов зерен и экспериментальные данные по границам продвижения слоя осажденной меди в ионообменнике КУ-23 в зависимости от времени его контакта с щелочным раствором восстановителя его контакта с раствором восстановителя 6% NaBH_4 .

Table 2. Typical photographs of grain sections and experimental data on the boundaries of the advance of the deposited copper layer in the KU-23 ion exchanger, depending on the time of its contact with an alkaline solution of the reducing agent and its contact with a solution of the reducing agent 6% NaBH_4 .

Время t , мин	Безразмерная пространственная координата ξ	Степень полноты осаждения α	Вид среза зерна
0	1	0	
3	0.60 ± 0.06	0.78 ± 0.08	
5	0.20 ± 0.02	0.92 ± 0.09	
10	0.10 ± 0.01	0.99 ± 0.10	
30	0	1	
60	0	1	
120	0	1	

няет функцию стабилизатора и способствует равномерному осаждению металла по зерну ионообменника. На начальном этапе процесса, когда зерно насыщено противоионами меди, оно имеет светло-голубую или зеленую окраску, из-за образования гидроксида меди (II). Затем под действием восстано-

вителя на срезе зерна появляется оранжевый слой Cu_2O , а на завершающем этапе – темнокоричневый слой продукта восстановления. Этот слой постепенно распространяется в глубину зерна и к 120 мин практически полностью его заполняет. Судя по данным рентгенофазового анализа [5], этот продукт и представляет собой металлическую медь с размером

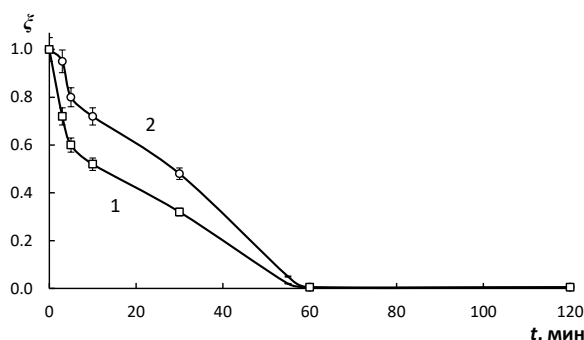


Рис. 4. Скорость распространения пространственной координаты ξ химической реакции от поверхности к центру зерна ионообменника КУ-23 в зависимости от времени в процессе восстановления меди. Восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 – граница образования Cu_2O , 2 – граница образования Cu .

Fig. 4. The propagation velocity of the spatial coordinate ξ of the chemical reaction from the surface to the grain center of the ion exchanger KU-23 as a function of time during the copper reduction process. Reducing agent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 is the boundary of Cu_2O formation, 2 is the boundary of Cu formation.

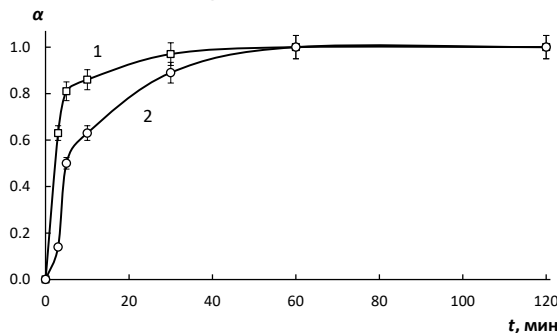


Рис. 5. Зависимость степени полноты насыщения α сульфокатионообменника КУ-23 продуктами осаждения меди. Восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 – граница образования Cu_2O , 2 – граница образования Cu .

Fig. 5. Dependence of the degree of saturation of α -sulfocation exchanger KU-23 with copper deposition products. Reducing agent $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: 1 is the boundary of Cu_2O formation, 2 is the boundary of Cu formation.

частиц порядка 20 нм. Во втором случае обнаруживается только одна граница между слоем восстановленной меди и исходным образцом, движущаяся к центру зерна.

По изображениям среза зерна находили границы R распространения продуктов реакции химического осаждения металла, рассчитывали их безразмерные значения относительно радиуса зерна $\xi = R/R_0$ и степень полноты насыщения зерна ионообменника α продуктом

$$\alpha = 1 - \xi^3. \quad (11)$$

Значения ξ и α в зависимости от времени приведены на рис. 4 и 5. Пространственные границы образования оксида

меди (I) и за ним металлической меди все более распространяются вглубь зерна, а степень полноты осаждения растет сначала относительно быстро, а потом замедляется, так как со временем происходит все более полное осаждение меди в ионообменник, в итоге зерно равномерно принимает темнокоричневый цвет. Наличие четко выраженных реакционных границ подтверждает, что именно стадия внутренней диффузии восстановителя к месту реакции является замедленной. Аналогичные изменения цвета наблюдали ранее и при осаждении меди аскорбиновой кислотой на поли-N-винилимидазол [35].

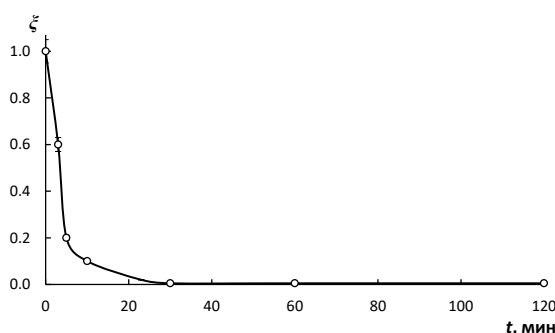


Рис. 6. Зависимость безразмерной пространственной координаты ξ от времени восстановления меди в сульфокатионообменнике КУ-23. Восстановитель NaBH_4 .

Fig. 6. Dependence of the dimensionless spatial coordinate ξ on the reduction time of copper in the KU-23 sulfocation exchanger. The NaBH_4 reducing agent.

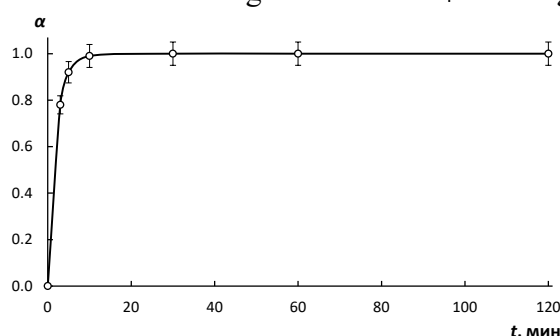


Рис. 7. Зависимость степени полноты α восстановления меди в сульфокатионообменник КУ-23 от времени. Восстановитель NaBH_4

Fig. 7. Dependence of the degree of completeness of α reduction of copper in the CU-23 sulfite exchanger on time. NaBH_4 Reducing Agent

Из сравнения данных, полученных с использованием двух различных восстановителей, можно заключить, что боргидрид натрия восстанавливает ионы меди сразу до металла, в то время как дитионит натрия – через промежуточные соединения, что и объясняет более продолжительное достижение заданной емкости нанокompозита по осажденной меди (рис. 6 и 7). Необходимо отметить экспериментально наблюдаемый факт, что при химическом восстановлении NaBH_4 происходит активное выделение водорода, которое способствует увеличению скорости лимитирующей стадии внутренней диффузии боргидрид-ионов.

Таким образом, при первой посадке меди катионообменник находится в исходной Cu^{2+} -форме. При обработке восстановителями переходит в Na^{2+} -форму, а ионы меди восстанавливаются до метал-

лического состояния и за счёт ван-дер-ваальсовых сил адсорбируются в порах и на поверхности полимерной основы возле ионогенных групп.

Поскольку низкоемкие нанокompозиты не обладают достаточной электронной проводимостью, стояла задача получения образцов с более высокой емкостью.

Емкость по металлу. Количество металлической меди можно варьировать, изменяя число циклов обработки ионообменника. На рис. 8 показаны кинетические кривые в виде зависимости количества осажденной меди от времени эксперимента для различного числа последовательных циклов осаждения N восстановителем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Из параллельного хода кинетических кривых следует, что процесс идёт практически с постоянной скоростью для всех циклов. При этом количество осажденной меди растет по мере

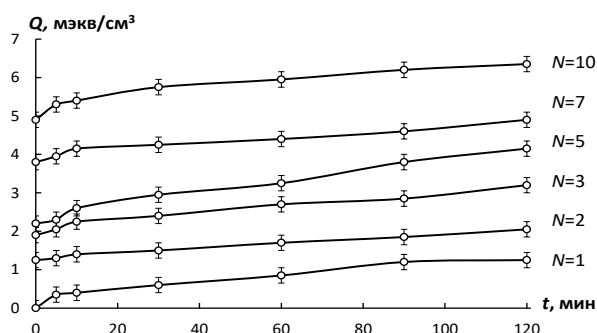


Рис. 8. Кинетические кривые зависимости количества осажденной меди Q от времени эксперимента t . Условия эксперимента: восстановитель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, количество циклов осаждения меди $N = 10$.

Fig. 8. Kinetic curves of the dependence of the amount of deposited copper Q on the experimental time t . Experimental conditions: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ reducing agent, number of copper deposition cycles $N=10$.

увеличения числа циклов осаждения. Очевидно, что макропористая структура ионообменника не является препятствием для осаждения заданных количеств металла.

Наблюдения показывают, что при осаждении меди в полимерную матрицу в Na^+ -форме большая часть металла осаждается в объеме раствора, при этом в поры ионообменника осаждается недостаточно меди, поэтому ёмкость нанокомпозита по металлу характеризуется малым ростом по мере увеличения числа циклов осаждения. Это может быть связано с малым электростатическим взаимодействием катиона Na^+ с фиксированным ионом ионообменника. При переводе ионообменной смолы в H^+ -форму согласно (1) в начале каждого нового цикла ёмкость по меди значительно увеличивается. Таким образом, существенный вклад в процесс химического осаждения оказывает ионная форма катионообменной смолы, которая обеспечивает достаточно хорошее закрепление ионов меди как противоионов на функциональных фиксированных сульфогруппах и последующее их восстановление.

Заключение

Экспериментально получены кинетические кривые осаждения меди, из которых видно, что процесс осаждения идет

сначала быстро, затем замедляется и к 2 часам практически прекращается. Наличие четко выраженных реакционных границ отдельных промежуточных стадий химической реакции осаждения меди свидетельствует в пользу замедленности стадии внутренней диффузии восстановителя к месту реакции. Из сравнения срезов зерен, подвергающихся воздействию двух восстановителей, взятых в равных массовых долях, можно сделать заключение, что боргидрид натрия восстанавливает ионы меди непосредственно до металлической, а дитионит натрия – только через замедленное образование промежуточных соединений.

Значение рассчитанного по экспериментальным данным кинетический комплекс \bar{D}_y свидетельствует, что лимитирующей стадией является внутридиффузионный перенос коинов восстановителя к частицам прекурсора – гидроксида меди в порах ионообменника.

Установлено, что от цикла к циклу осаждение меди в ионообменник происходит с одинаковой скоростью, следовательно, предварительно осажденная медь не препятствует дальнейшему накоплению металла в нанокомпозите. Установлена пропорциональная связь ёмкости с числом циклов осаждения меди, которая реализуется при проведении повторных циклов осаждения в матрице со вновь

освобождающимися после восстановления металла ионогенными центрами. Установлено, что циклическое осаждение меди в ионообменник наиболее целесообразно проводить в H^+ -форме, так как в данном случае снижается вклад побочных реакций осаждения в объёме раствора восстановителя.

Список литературы/References

1. Nanocomposites: New trends and developments, Ed. Farzad E. 2nd ed. ITAvE, 2016, 514 p. <https://doi.org/10.5772/3389>
2. Sergeyeva O.V., Rakhmanov S.K. Vvedenie v nanohimiju : posobie dlja studentov him. fak. Minsk, BSU, 2009, 176 p. (In Russ.)
3. Mikhailov M.D. Fiziko-himicheskie osnovy poluchenija nanochastic i nanomaterialov. Himicheskie metody poluchenija. SPb, Polytechnic University, 2012, 259 p. (In Russ.)
4. Petrii O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Russ. Chem. Rev.*, 2015; 84(2): 159-193. <https://doi.org/10.1070/RCR4438> (In Russ.)
5. Kravchenko T.A., Kalinichev A.I., Polyansky L.N., Konev D.V. Nanocomposites metal-ion-exchanger. Moscow, Nauka, 2009, 392 p. (In Russ.)
6. Kravchenko T. A., Zolotukhina E. V. Chaika M. Yu., Yaroslavtsev A. B. Electrochemistry of nanocomposites metal-ion exchanger. Moscow, Nauka, 2013, 365 p. (In Russ.)
7. Kravchenko T.A., Krysanov V.A., Krysanova T.A. Fizikohimija poverhnostnyh javlenij : uchebnoe posobie. Voronezh, Publishing House VSU, 2020, 115 p. (In Russ.)
8. Ionic Polymer Metal Composites (IP-MCs). Smart Multi-Functional Materials and Artificial Muscles, Ed. Shahinpoor M. UK, Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 1, p. 429.
9. Domènech B., Bastos-Arrieta J., Alonso A., Macanás J., Muñoz M., Muraviev D.N. Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials. In:

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.

Ion Exchange Technologies, Ed. Kilislioglu Y., 2012, Chapter 3, p. 35-72. <http://dx.doi.org/10.5772/51579>

10. Rollins H.W., Feng L., Jermaine J., Jing-Ji M., Jin-Tao L., Ming-Hu T., Darryl D.D., Ya-Ping S., Nanoscale Cavities for Nanoparticles in Perfluorinated Ionomer Membranes, *Langmuir*, 2000; 16: 8031-8036. <https://doi.org/10.1021/LA991593Y>

11. Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B., Sintez i transportnye svojstva membrannyh materialov s metallichesкими chasticami medi i serebra, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008; 8(6): 887-892. (In Russ.)

12. Yaroslavtsev A.B., Correlation between the Properties of Hybrid Ion-Exchange Membranes and the Nature and Dimensions of Dopant Particles, *Nanotechnologies in Russia*, 2012; 7(9-10): 437-451. <https://doi.org/10.1134/S1995078012050175>

13. Revina A., Busev S., Kalinitchev A., Kuznetsov M., Ponomarev A, Lebedeva M., Nanoparticles of Palladium, Platinum and Silver: Incorporation into Perfluoro-Sulfonated Membrane MF-4SK and Ionic Nafion, *Advances in Nanoparticles*, 2013; 2: 280-286. <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2013.23038>

14. Chernyshova K.F., Revina A.A., Rol' pervichnyh aktov vosstanovleniya ionov, kislorodnyh jeffektov pri ispol'zovanii raznyh metodov formirovaniya nanochastic zolota, vkljuchaja – «samoorganizaciju», *Fizikohimija poverhnosti i zashhita materialov*, 2023; 59(5): 539-545. <https://doi.org/10.31857/S0044185623700675> (In Russ.)

15. Kuzmin A.V., Shainyan B.A., Mechanisms of catalytic electrochemical re-

- actions of oxygen reduction (ORR) and carbon dioxide reduction (CO₂RR), *Russ. Chem. Rev.*, 2023; 92 (6): 1-32. <https://doi.org/10.59761/RCR5085>
16. Antoine O., Durand R., RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion: H₂O₂ production in PEMFC cathode conditions, *J. Appl. Electrochem.*, 2000; 30: 839-844. <https://doi.org/10.1023/A:1003999818560>
17. Antoine O., Bultel Y., Durand R., Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion, *J. Electroanal. Chem.*, 2001; 499: 85-94. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00492-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00492-7)
18. Selvaraju T., Ramaraj R., Nanostructured copper particles-incorporated Nafion-modified electrode for oxygen reduction, *Pramana – J. Phys.*, 2005; 65(4): 713-722. <https://doi.org/10.1007/BF03010459>
19. Kurysz Ya.I., Dodon O.S., Ustavytska O.O., Koshechko V.G., and Pokhodenko V.D., Electrocatalytic Properties of Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Titanium Dioxide in Oxygen Reduction Process, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012; 48(11): 1058-1064. <https://doi.org/10.1134/S1023193512110092>
20. Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Flid V.R., Revina A.A., Catalytic activity of polymer-palladium metal nanocomposites in oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions, *Kinetics and Catalysis*, 2013; 54(3): 322-325. <https://doi.org/10.7868/S0453881113030179>
21. Wain A.J. Imaging size effects on the electrocatalytic activity of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy, *Electrochim. Acta*, 2013; 92: 383-391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.074>
22. Liu K., Song Y., Chen S., Oxygen reduction catalyzed by nanocomposites based on graphene quantum dots-supported copper nanoparticles, *International journal of hydrogen energy*, 2016; 41(3): 1559-1567. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2015.10.059>
23. Ni Y., Chen Z., Kong F., Qiao Y., Kong A., Shan Y., Pony-size Cu nanoparticles confined in N-doped mesoporous carbon by chemical vapor deposition for efficient oxygen electroreduction, *Electrochimica Acta*, 2018; 272: 233-241. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.002>
24. Volkov V.V., Kravchenko T.A., Roldughin V.I., Metal nanoparticles in catalytic polymer membranes and ion-exchange systems for advanced purification of water from molecular oxygen, *Russian Chemical Reviews*, 2013; 82(5): 465-482. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n05ABEH004325>
25. Kravchenko T.A., Khorolskaya S.V., Polyanskiy L.N., Kipriyanova E.S. Investigation of the mass transfer process in metal-ion exchanger nanocomposites. In: Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Application, Ed. Wang X. New York, Nova Science Publishers, 2013, pp. 329-348.
26. Kravchenko T.A., Krysanov V.A., Golovin I.A., Nanosized Complex of Metal-Ion-Exchanger Composites in the Oxygen Electrochemical Reduction, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2023; 59(3): 182-189. <https://doi.org/10.1134/S1023193523030059>
27. Kravchenko T.A., Fertikova T.E., Golovin I.A., Martynov A.E., Size and Content Effects of Copper Nanoparticles in the Ion-Exchange Matrix for Intense Steady-State Electroreduction of Oxygen Dissolved in Water, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023; 97(12): 2768-2776. <https://doi.org/10.1134/S0036024423120154>
28. Kravchenko T.A., Sakardina E.A., Kalinichev A.I., Zolotukhina E.V., Stabilization of copper nanoparticles with volume- and surface-distribution inside ion-exchange matrices, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015; 89(9): 1648-1654. <https://doi.org/10.1134/S0036024415080178>
29. Nativ M., Goldstein S., Schmuckler G., Kinetics of ion-exchange processes accompanied by chemical reactions, *J. Inorganic Nuclear Chem.*, 1975; 37(9): 1951-

1956. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80923-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80923-7)

30. Schmuckler G., Kinetics of moving-boundary ion-exchange processes, *React Polym Ion Exch Sorbents*, 1984; 2(1-2): 103-110.

31. Helfferich F.G., Hwang Y-L. Ion exchange kinetics. In: Ion Exchangers, Ed. Dorfner K. Berlin and New York, Walter de Gruyter, 1991, Chapter 6.2, p. 1276-1309. <https://doi.org/10.1515/9783110862430.1277>

32. Kravchenko T.A., Nikolaev N.I. Kinetics and dynamics of processes in redoxites. Moscow, Khimiya, 1982, 140 p. (In Russ.)

33. Kalinitehev A.I., New Model of Multicomponent Masstransfer Kinetics in Bifunctional Matrix of Nanocomposites and

Results of Simulation, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2013; 49(6): 627-638. <https://doi.org/10.1134/S2070205113060051>

34. Smoly ionoobmennye. Kationity. Tehnicheskie uslovija: GOST 0298-2022. Moscow, FGBU «RST», 2022, 16 p. (In Russ.)

35. Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Korzhova S.A., Pozdnyakov A.S., Study of metal-polymer copper nanocomposites using the method of UV spectroscopy, *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2021; 11(1): 165-170. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-165-170> (In Russ.).

Информация об авторах / Information about the authors

Т.А. Кравченко – д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

T.A. Kravchenko – Dr. sci. (chemistry), prof., Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: krav2809837@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9214-7357>

О.А. Козадеров – д.х.н., доцент, зав. кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

O.A. Kozaderov – Dr. sci. (chemistry), Head of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: ok@chem.vsu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

Т.Е. Фертикова – к.м.н., доцент кафедры общей гигиены, Воронежский государственный медицинский университет, Воронеж, Российская Федерация

T.E. Fertikova – Ph.D. (medicine), associate prof., General Hygiene Department, Voronezh State Medical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: t.e.fertikova@yandex.ru; <https://orcid.org/0000-0002-4370-9197>

И.А. Головин – магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

I.A. Golovin – magister, Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: kgolivan@yandex.ru

А.Э. Мартынов – магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация

A.E. Martynov – magister, Physical Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: martynov_chem@mail.ru

Статья поступила в редакцию 11.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 11.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.2:544.3:544.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13048

Гидролиз пиродифосфорной кислоты в процессе ее ионообменного получения

**Ольга Тихоновна Гавлина, Екатерина Анатольевна Карпюк,
Владимир Александрович Иванов[✉], Татьяна Викторовна Сафронова**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
minilana@mail.ru[✉]

Аннотация. Пиродифосфорную кислоту применяют в разных областях: в качестве ингибитора коррозии металлов, как буферный агент в растворе электролита в технологии гальванопокрытия, при получении пиродифосфата ванадила, который является селективным катализатором при окислении *n*-бутана до малеинового ангидрида. Внимание к пиродифосфорной кислоте вызвано также разработкой резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей.

Получить пиродифосфорную кислоту можно в результате реакции фосфорной кислоты с оксихлоридом фосфора. Но наиболее простым способом получения пиродифосфорной кислоты в водном растворе считают катионный обмен из пиродифосфата натрия на сильнокислотных катионообменниках полистирольного типа. Такие процессы проводят как в колонках с катионитом, так и в статических условиях простым перемешиванием избытка катионита в водородной форме с соответствующей солью.

В настоящей работе изучено получение пиродифосфорной кислоты из пиродифосфата натрия в колонках с сильнокислотным катионитом при температурах 25 и 60°C с акцентом на то, в какой степени пиродифосфорная кислота успевает превратиться в ортофосфорную за время нахождения в ионообменной колонке и как быстро гидролиз продолжается в полученном фильтрате. Показано, что в фильтрате сразу после его отбора из колонки помимо пиродифосфорной кислоты содержится некоторое количество ортофосфорной кислоты (6% от общего содержания фосфора представлено в виде ортофосфорной кислоты при 25°C и 13% при 60°C). При последующем хранении фильтрата при 25°C гидролиз пиродифосфорной кислоты продолжается, однако сравнительно медленно. Спустя 3 часа после получения раствора пиродифосфорной кислоты степень ее превращения в ортофосфорную увеличивается относительно мало, а полный гидролиз пиродифосфорной кислоты не происходит даже спустя 19-21 суток. Анализ зависимости степени гидролиза пиродифосфорной кислоты от времени показал, что процесс происходит по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

Ключевые слова: ионный обмен, сульфокислотный катионит, пиродифосфорная кислота, пиродифосфат натрия, ортофосфорная кислота, кинетика гидролиза пиродифосфорной кислоты.

Благодарности: работа выполнена в рамках госзадания (тема № 121031300090-2).

Для цитирования: Гавлина О.Т., Карпюк Е.А., Иванов В.А., Сафронова Т.В. Гидролиз пиродифосфорной кислоты в процессе ее ионообменного получения // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 389-398. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13048>

Original article

Hydrolysis of pyrophosphoric acid in the process of its ion exchange production

Olga T. Gavlina, Ekaterina A. Karpyuk, Vladimir A. Ivanov[✉], Tatyana V. Safronova
Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, minilana@mail.ru[✉]

Abstract. Pyrophosphoric acid is used in various fields: as a metal corrosion inhibitor, as a buffer agent in an electrolyte solution in electroplating technology, in the production of vanadyl pyrophosphate, which is a selective catalyst in the oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. Attention to pyrophosphoric acid is also due to

the development of resorbable inorganic phosphate materials for the regenerative treatment of bone tissue defects. Pyrophosphoric acid can be obtained as a result of the reaction of phosphoric acid with phosphorus oxychloride. But the simplest way to obtain pyrophosphoric acid in an aqueous solution is considered to be cation exchange from sodium pyrophosphate on strongly acidic polystyrene cation exchangers. Such processes are carried out both in columns with cation exchanger and under static conditions by simply mixing excess cation exchanger in hydrogen form with the corresponding salt. In this work, we study the production of pyrophosphoric acid from sodium pyrophosphate in columns with a strongly acidic cation exchanger at temperatures of 25 and 60 °C with an emphasis on the extent to which pyrophosphoric acid manages to transform into orthophosphoric acid during its stay in the ion-exchange column and how quickly hydrolysis continues in the resulting filtrate. It is shown that the filtrate immediately after its collection from the column contains, in addition to pyrophosphoric acid, a certain amount of orthophosphoric acid (6% of the total phosphorus content is presented as orthophosphoric acid at 25 °C and 13% at 60 °C). During subsequent storage of the filtrate at 25 °C, the hydrolysis of pyrophosphoric acid continues, but relatively slowly. Three hours after obtaining the pyrophosphoric acid solution, the degree of its conversion into orthophosphoric acid increases relatively little, and complete hydrolysis of pyrophosphoric acid does not occur even after 19-21 days. Analysis of the dependence of the degree of hydrolysis of pyrophosphoric acid on time showed that the process occurs according to the kinetic equation of a first-order reaction.

Keywords: ion exchange, sulfonic ion exchange resin, pyrophosphoric acid, sodium pyrophosphate, orthophosphoric acid, kinetics of pyrophosphoric acid hydrolysis.

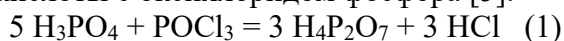
Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state task (topic No. 121031300090-2).

For citation: Gavlina O.T., Karpyuk E.A., Ivanov V.A., Safronova T.V. Hydrolysis of pyrophosphoric acid in the process of its ion exchange production. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 389-398. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13048>

Введение

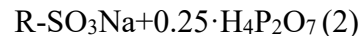
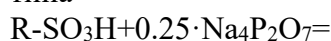
Пирофосфорная кислота, а также ее соли и другие соединения, используют в разных областях [1, 2]. Кислота используется в качестве ингибитора коррозии металлов, особенно железа и стали, в технологии гальванопокрытия как буферный агент в растворе электролита, в пищевой промышленности одобрена в качестве разрыхлителя и регулятора pH. Также она используется при получении пирофосфата ванадила $(VO)_2P_2O_7$, который является селективным катализатором при окислении н-бутана до малеинового ангидрида. Сама пирофосфорная кислота является катализатором в реакциях этерификации, например, при производстве красок, покрытий и клеев. Внимание к пирофосфорной кислоте вызвано также разработкой резорбируемых неорганических фосфатных материалов для регенеративного лечения дефектов костных тканей [3, 4].

Получить пирофосфорную кислоту можно в результате реакции фосфорной кислоты с оксихлоридом фосфора [5].



Но наиболее простым способом получения пирофосфорной кислоты в водном

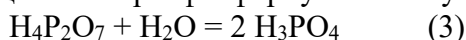
растворе считают катионный обмен из пирофосфата натрия на сильнокислотных катионообменниках полистирольного типа



(здесь R – полистирол-дивинилбензольный каркас материала, к которому пришиты сульфокислотные группы) и из кислого пирофосфата натрия [6-9]. Такие процессы проводят как в колонках с катионитом, так и в статических условиях простым перемешиванием избытка катионита в водородной форме с соответствующей солью. Возможности проведения процесса не только в динамических условиях, но и в статических условиях способствует то, что в пирофосфорной кислоте даже первые две кислотные группы (степени диссоциации) характеризуются относительно невысокими константами диссоциации, а две другие – являются слабокислотными. Поэтому пирофосфат-анион в растворе селективно связывает катионы H^+ из ионообменника. Такой путь получения пирофосфорной кислоты оказался востребованным в последнее время при получении материалов для получения биоразлагаемых фаз костных имплантов [9, 10]. Причем в работе [9]

синтез осуществляли в статических условиях, а уже в работе [10] – в колонке с катионитом, что обеспечивало полное замещение ионов натрия в пирофосфате на ионы водорода.

Известно [11-14], что в водных растворах пирофосфорная кислота постепенно превращается в ортофосфорную кислоту



В работе [14] утверждается, что гидролиз недиссоциированной пирофосфорной кислоты в воде катализируется сильными кислотами, т.к. оказалось, что зависимости константы скорости первого порядка от концентрации кислоты очень похожи для соляной, хлорной и серной кислот.

В литературе [8, 15] отмечают, что для снижения роли гидролиза при ионообменном способе получения пирофосфорной кислоты процесс лучше проводить при температуре ниже 10°C. С другой стороны, с повышением температуры очень резко повышается растворимость пирофосфата натрия и, следовательно, повышая температуру при ионообменном получении кислоты, можно получать более концентрированный ее раствор [16]. Поэтому роль гидролиза пирофосфорной кислоты в ортофосфорную при ионообменном синтезе требует более внимательного изучения.

В настоящей работе изучено получение пирофосфорной кислоты в колонках с сильнокислотным катионитом с акцентом на то, в какой степени пирофосфорная кислота успевает превратиться в ортофосфорную за время нахождения в ионообменной колонке и как быстро она превращается в полученном фильтрате.

Экспериментальная часть

Использовали промышленный сульфокислотный катионит полистирольного типа с 8% дивинилбензола КУ-2х8. Процесс получения пирофосфорной кислоты из пирофосфата натрия проводили в стеклянной термостатируемой колонке с внутренним диаметром 1.2 см при двух температурах: 60°C в

одном опыте и 25°C в другом. Колонку заполняли ионообменником КУ-2х8, ионит переводили в Н-форму избытком соляной кислоты и промывали водой (высота слоя ионита 95 см). Раствор пирофосфата натрия определенной концентрации, имеющий ту же температуру, что и ионообменник в колонне, пропускали через колонку сверху вниз со скоростью 2 см³/мин. Концентрации пирофосфата натрия в двух опытах различались, т.к. учитывалось, что его растворимость сильно зависит от температуры [16]. На выходе из колонки собирали порции раствора, которые далее хранили при комнатной температуре 25°C. В каждой порции спустя определенные промежутки времени после отбора определяли концентрацию ортофосфорной кислоты и в конце (через 20 суток) определили общую концентрацию фосфора. Концентрацию пирофосфорной кислоты оценивали, вычитая из общей концентрации фосфора концентрацию ортофосфорной кислоты с учетом стехиометрических коэффициентов.

Содержание PO_4^{3-} определяли фотометрическим методом по желтому фосфорванадиевомолибденовому комплексу. Для этого определенную порцию анализируемого раствора смешивали с 25 мл раствора, содержащего молибдат и ванадат аммония в слабокислой среде и разбавляли водой до 100 см³. Полученный желтый фосфорнованадиевомолибденовый комплекс $\text{P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5\text{-22 MoO}_3$ фотометрировали при фиксированной длине волны 440 нм и содержание орто-форм фосфора определяли по градуировочному графику [17].

Общее содержание фосфора определяли аналогично, но для перевода пирформ фосфора в орто-формы пробы подвергали кипячению с соляной кислотой в течение 15-20 минут. Ошибка метода не превышала 0.4%.

Чтобы оценить возможное влияние каталитических свойств ионита на гидролиз

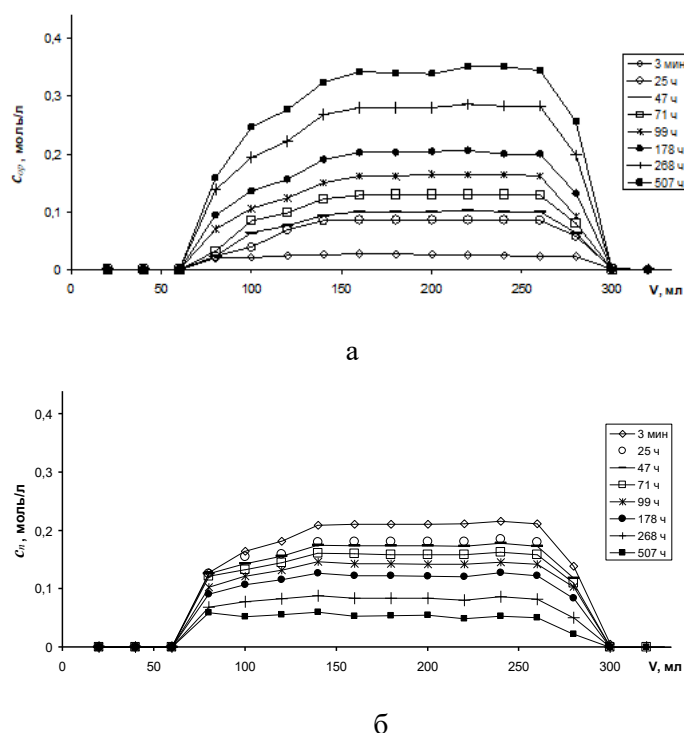


Рис. 1. Изменение концентрации ортофосфорной кислоты (а) и пиропфосфорной кислоты (б) в пробах, отобранных из ионообменной колонки в процессе получения пиропфосфорной кислоты при 25°C, спустя различные промежутки времени при хранении при 25°C.

Fig. 1. Change in the concentration of orthophosphoric acid (a) and pyrophosphoric acid (б) in samples taken from an ion exchange column during the production of pyrophosphoric acid at 25°C, after various time intervals during storage at 25°C.

пиропфосфорной кислоты, одну из фракций выходящего из колонки раствора в опыте при 25°C оставили в контакте с небольшим количеством водородной формы катионита в течение всего времени исследования и также, как и для других проб анализировали изменение состава раствора во времени.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 представлены концентрации ортофосфорной и пиропфосфорной кислот в пробах, отобранных из ионообменной колонки в процессах получения пиропфосфорной кислоты при 25 и при 60°C спустя различные промежутки времени после их отбора. Первые пробы, в которых отсутствует кислота, отвечают вытеснению воды из «свободного» объема колонки. Горизонтальные участки отвечают пробам, в которых достигается максимальная концентрация кислоты и

при этом отсутствует пиропфосфат натрия. Эти зависимости показывают, что в пробах, отобранных из ионообменной колонки, помимо пиропфосфорной кислоты содержится некоторое количество ортофосфорной кислоты.

На рис. 3 и 4 для каждого из опытов при двух температурах приведены зависимости концентрации ортофосфорной кислоты в одной из проб от времени. Экстраполяция этих зависимостей к 0-ому времени (рис. 3 б и 4 б) показала, что сразу после выхода из колонки ~ 6 % (в процессе при 25°C) и ~ 13 % (в процессе при 60°C) пиропфосфорной кислоты успевает гидролизиться до ортофосфорной кислоты.

При последующем хранении фильтрата при 25°C продолжает протекать гидролиз пиропфосфорной кислоты, однако сравнительно медленно. Спустя 3

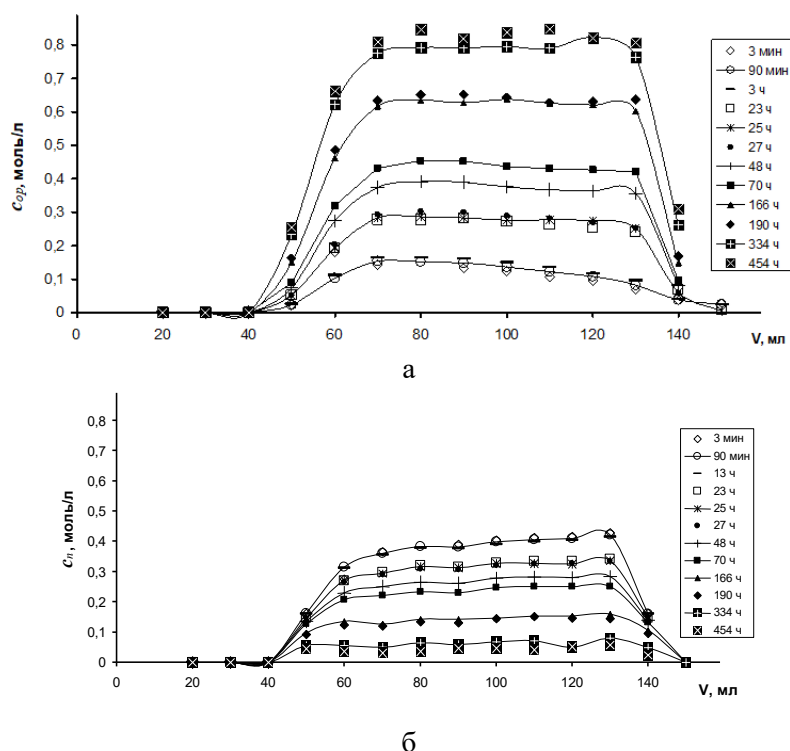


Рис. 2. Изменение концентрации ортофосфорной кислоты (а) и пиродифосфорной кислоты (б) в пробах, отобранных из ионообменной колонки в процессе получения пиродифосфорной кислоты при 60°C, спустя различные промежутки времени спустя различные промежутки времени при хранении при 25°C.

Fig. 2. The change in the concentration of orthophosphoric acid (a) and pyrophosphoric acid (b) in samples taken from an ion exchange column during the production of pyrophosphoric acid at 60°C, after different periods of time after different periods of time during storage at 25°C.

часа степень превращения пиродифосфорной кислоты в ортофосфорную увеличивается незначительно, а полный гидролиз пиродифосфорной кислоты не происходит даже спустя 19-21 суток.

Эти данные позволяют оценить кинетические характеристики процесса гидролиза пиродифосфорной кислоты. Примем во внимание, что в отобранных из ионообменной колонки пробах более надежно измеряется концентрация ортофосфорной кислоты. Обозначим: c_n^o и c_{op}^o – исходные концентрации пиродифосфорной и ортофосфорной кислот в пробе непосредственно после ее выхода из ионообменной колонки, c_n и c_{op} – текущие концентрации пиродифосфорной кислоты в отобранной пробе, c_{op}^∞ – предельная возможная концентрация ортофосфорной кислоты в результате полного гидролиза

пиродифосфорной кислоты (все концентрации мольные, моль/дм³), t – время.

В соответствии со стехиометрией реакции концентрация пиродифосфорной кислоты

$$c_n = c_n^o - 0.5 \cdot (c_{op} - c_{op}^o) \quad (4)$$

Предположим, что реакция гидролиза пиродифосфорной кислоты в условиях избытка воды описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$-\frac{dc_n}{dt} = k_1 c_n \quad (5)$$

В соответствии с балансовым уравнением (4)

$$-\frac{d(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})}{dt} = k_1 (c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op}) \quad (6)$$

Разделяем переменные и интегрируем это уравнение, используя в качестве начального условия

$$(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op}) = c_n^o \text{ при } t = 0 \quad (7)$$

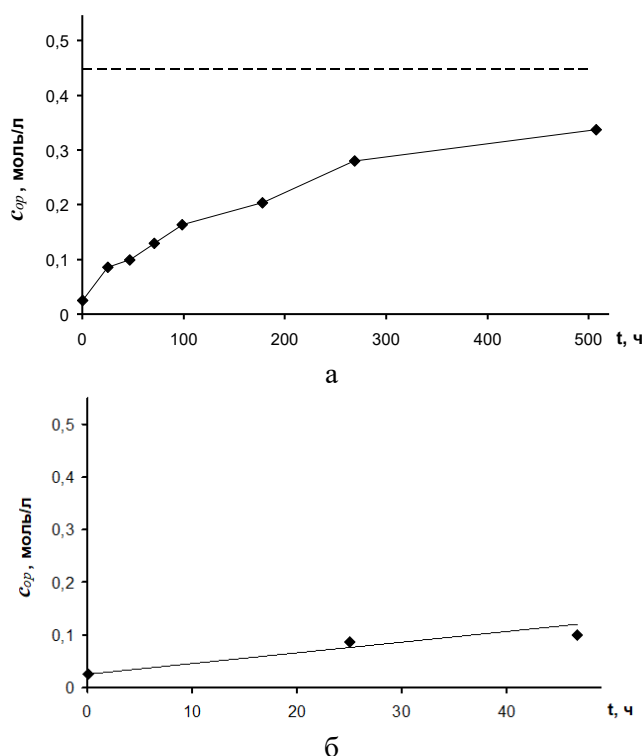


Рис. 3. Зависимости концентрации ортофосфорной кислоты в пробе, соответствующей 200 мл на выходной кривой опыта при 25°C от времени (а), начальный участок этой зависимости (б). Пунктиром показаны предельные концентрации ортофосфорной кислоты после полного гидролиза.

Fig. 3. The dependence of the concentration of orthophosphoric acid in a sample corresponding to 200 ml on the output curve of the experiment at 25°C on time (a), the initial section of this dependence (б). The dotted line shows the maximum concentrations of orthophosphoric acid after complete hydrolysis.

В результате получаем

$$\ln \frac{c_n^o}{(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})} = k_1 t \quad (8)$$

Таким образом, свидетельством первого порядка реакции превращения пирофосфорной кислоты в ортофосфорную является линейность зависимости $\ln c_n = \ln(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})$ от времени ($\ln(0.127 - 0.5c_{op})$ и $\ln(0.466 - 0.5c_{op})$ от t для проб, полученных в ионообменном процессе при 25 и 60°C, соответственно).

Экстраполяцией начальных частей кинетических кривых на рис. 3 б и рис. 4 б нашли значения c_{op}^o , равные 0.030 моль/дм³ в опыте при 25°C и 0.13 моль/дм³ в опыте при 60°C. Общее содержание фосфора в пересчете на ортофосфорную кислоту c_{op}^{∞}

составили 0.45 моль/дм³ в первом опыте и 0.93 моль/дм³ во втором опыте.

На рис. 5. и рис. 6 представлены экспериментальные зависимости $\ln(c_n^o + 0.5c_{op}^o - 0.5c_{op})$ от t , рассчитанные для кинетических кривых на рис. 3 и 4.

Хотя по расположению экспериментальных точек на данных графиках можно заметить нелинейность, тем не менее, их отклонения от линейных аппроксимаций находятся в пределах погрешности измерения концентраций. Анализ наклона данных зависимостей дал следующие значения эффективных констант скорости $k_1 = 4.3 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹ для проб, полученных в ионообменном процессе при 25°C и $k_1 = 8.3 \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹ для проб, полученных в ионообменном процессе при 60°C.

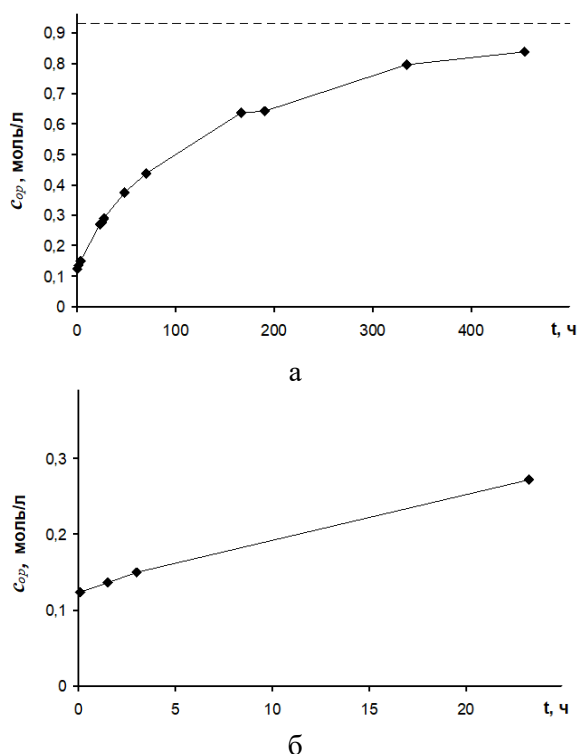


Рис. 4. Зависимости концентрации ортофосфорной кислоты в пробе, соответствующей 100 мл на выходной кривой опыта при 60°C от времени (а), начальный участок этой зависимости (б). Пунктиром показаны предельные концентрации ортофосфорной кислоты после полного гидролиза.

Fig. 4. The dependence of the concentration of orthophosphoric acid in a sample corresponding to 100 ml on the output curve of the experiment at 60°C on time (a), the initial section of this dependence (b). The dotted line shows the maximum concentrations of orthophosphoric acid after complete hydrolysis.

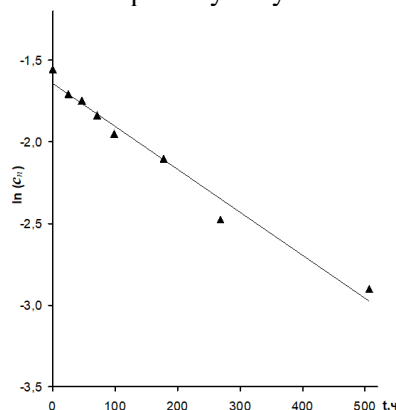


Рис. 5. Зависимость $\ln(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})$ от t для опыта при 25°C, построенные на основании данных, представленных на рис. 3.

Fig. 5. Dependence $\ln(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})$ of t for the experiment at 25°C, based on the data shown in Fig. 3.

Для других проб в каждом опыте получались аналогичные зависимости. В таблицах 1 и 2 представлены результаты расчета константы скорости реакции гидро-

лиза пирогосфорной кислоты. Полученные результаты (табл. 1-2) показали хорошую сходимость, $k_1 = (4.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ для проб, полученных в ионообменном процессе при 25°C, и $k_1 = (8.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$

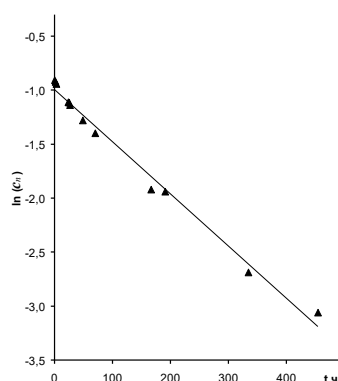


Рис. 6. Зависимости $\ln(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})$ от t для опыта при 60°C, построенные на основании данных, представленных на рис.4.

Fig. 6. Dependences $\ln(c_n^o + 0.5 \cdot c_{op}^o - 0.5 \cdot c_{op})$ of t on the experiment at 60 °C, based on the data presented in Fig. 4.

Таблица 1. Результаты определения константы скорости реакции гидролиза пиррофосфорной кислоты в пробах, полученных в опыте при 25°C.

Table 1. Results of determining the rate constant of the hydrolysis reaction of pyrophosphoric acid in samples obtained experimentally at 25°C.

№ пробы	V , см ³	c_{op}^o , моль/дм ³	c_{op}^o , моль/дм ³	c_n^o , моль/дм ³	k_1 , мин ⁻¹
6	120	0.39	0.02	0.18	$3.8 \cdot 10^{-5}$
7	140	0.44	0.03	0.21	$4.2 \cdot 10^{-5}$
8	160	0.45	0.03	0.21	$4.5 \cdot 10^{-5}$
9	180	0.45	0.03	0.21	$4.5 \cdot 10^{-5}$
10	200	0.45	0.03	0.21	$4.3 \cdot 10^{-5}$
11	220	0.45	0.02	0.21	$4.8 \cdot 10^{-5}$
12	240	0.46	0.02	0.22	$4.5 \cdot 10^{-5}$
13	260	0.45	0.02	0.21	$4.7 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2. Результаты определения константы скорости реакции гидролиза пиррофосфорной кислоты в пробах, полученных в опыте при 60°C.

Table 2. The results of the determination of the rate constant of the hydrolysis reaction of pyrophosphoric acid in samples obtained experimentally at 60°C.

№ пробы	V , см ³	c_{op}^o , моль/л	c_{op}^o , моль/дм ³	c_n^o , моль/дм ³	k_1 , мин ⁻¹
5	60	0.73	0.18	0.28	$8.2 \cdot 10^{-5}$
6	70	0.87	0.14	0.37	$9.2 \cdot 10^{-5}$
7	80	0.92	0.14	0.39	$8.5 \cdot 10^{-5}$
8	90	0.91	0.13	0.39	$8.2 \cdot 10^{-5}$
9	100	0.93	0.13	0.40	$8.0 \cdot 10^{-5}$
10	110	0.93	0.11	0.41	$8.3 \cdot 10^{-5}$
11	120	0.93	0.09	0.42	$8.3 \cdot 10^{-5}$
12	130	0.92	0.07	0.43	$7.5 \cdot 10^{-5}$

мин⁻¹ для проб, полученных в ионообменном процессе при 60°C. Различие констант скорости реакции гидролиза пиррофосфорной кислоты в этих двух случаях, протекающих при одной и той же темпе-

ратуре хранения проб при 25°C, по-видимому, связано с различием концентраций растворов кислот и возможным эффектом самокатализа.

Анализ изменения во времени состава фракции раствора, полученного в опыте

при 25°C и оставленного в контакте с небольшим количеством ионита в водородной форме, показал, что ионит не привел к ускорению реакции гидролиза пиррофосфорной кислоты. Константа скорости гидролиза в данном случае составила $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$.

Заключение

Изучено получение пиррофосфорной кислоты из пиррофосфата натрия в колонках с сильнокислотным катионитом при температурах 25 и 60°C с акцентом на то, в какой степени пиррофосфорная кислота успевает превратиться в ортофосфорную за время нахождения в ионообменной колонке и как быстро гидролиз продолжается в полученном фильтрате. Показано, что в фильтрате сразу после его отбора из колонки помимо пиррофосфорной кислоты содержится некоторое количество ортофосфорной кислоты (6% от общего содержания фосфора представлено в виде

ортофосфорной кислоты при 25°C и 13% при 60°C). При последующем хранении фильтрата при 25°C гидролиз пиррофосфорной кислоты продолжается, однако сравнительно медленно. Спустя 3 часа после получения раствора пиррофосфорной кислоты степень ее превращения в ортофосфорную увеличивается относительно мало, а полный гидролиз пиррофосфорной кислоты не происходит даже спустя 19-21 суток. Анализ зависимости степени гидролиза пиррофосфорной кислоты от времени показал, что процесс происходит по кинетическому уравнению реакции первого порядка.

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. Corbridge D.E.C. Phosphorus. Chemistry, Biochemistry and Technology, Sixth Edition. 2013. Boca Raton: CRC Press. 1473 p.
2. Klement R. Condensed Orthophosphates. In: G. Brauer (ed.). Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2nd ed. 1963. Vol. 2. NY: Academic Press. 546 p.
3. Safronova T.V., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Knot'ko A.V., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I. Poroshok pirofosfata kal'ciya, sintezirovannyj iz pirofosfornoj kisloty i acetata kal'ciya, dlya polucheniya biokeramiki. *Materialovedenie*. 2016; 7(7): 41-48. (In Russ.)
4. Safronova T.V. Inorganic Materials for Regenerative Medicine. *Inorganic Materials*. 2021; 57(5): 443-474.
5. Corbridge D.E.C. Phosphates. Phosphorus – an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses. *Studies in Inorganic Chemistry*. 1995; 20: 169-305.
6. Van Wazer J.R., Holst K.A. Structure and properties of the condensed phosphates. ортофосфорной кислоты при 25°C и 13% при 60°C). При последующем хранении фильтрата при 25°C гидролиз пиррофосфорной кислоты продолжается, однако сравнительно медленно. Спустя 3 часа после получения раствора пиррофосфорной кислоты степень ее превращения в ортофосфорную увеличивается относительно мало, а полный гидролиз пиррофосфорной кислоты не происходит даже спустя 19-21 суток. Анализ зависимости степени гидролиза пиррофосфорной кислоты от времени показал, что процесс происходит по кинетическому уравнению реакции первого порядка.
7. Van Vazer. Fosfor i ego soedineniya. Per. s angl. Pod red. A.I. Pereshevskogo. M.: Inostr. lit. 1962. 477 p. (In Russ.)
8. Vulih A.I. Ionoobmennyyj sintez. M.: Khimiya, 1973. 231 p. (In Russ.)
9. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Larionov D.S., Kozlov D.A., Evdokimov P.V. Properties of Amorphous Calcium Pyrophosphate Powder Synthesized via Ion Exchange for the Preparation of Bioceramics. *Inorganic Materials*. 2015. 51(11): 1177-1184.
10. Safronova T.V., Kiselev A.S., Shatalova T.B., Filippov Ya.Yu., Gavlina O.T. Synthesis of double ammonium/ calcium pyrophosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the precursor of biocompatible phases of calcium phosphate ceramics. *Russian Chemical Bulletin*. 2020; 69(1): 139-147.
11. Gerber, A.B., Miles, F.T. Analyses of sodium meta-, pyro-, and orthophosphates:

With some annotations on methods. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 1941; 13(6): 406-412.

12. McGilvery J.D., Crowther J.P. The hydrolysis of the condensed phosphates. II (a). The role of the hydrogen ion in the hydrolysis of sodium pyrophosphate: II (b). The dissociation constants of pyrophosphoric acid. *Can. J. Chem.* 1954; 32(2): 174-185.

13. Van Wazer J.R., Griffith E.J., McCullough J.F. Structure and properties of the condensed phosphates. VII. Hydrolytic degradation of pyro- and tripolyphosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 1955; 77(2): 287-291.

14. Bunton C.A., Chaimovich H. The acid-catalyzed hydrolysis of pyrophosphoric

acid. *Inorganic Chemistry*. 1965; 4(12): 1763-1766.

15. Watters J.I., Loughran E.D., Lambert S.M. The Acidity trifosforic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 1956; 78(19): 4855-4858.

16. Gavlina O.T., Ivanov V.A. Ionoobmennoe poluchenie pirofosfornoj kisloty pri povyshennyh temperaturah. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*. 2021; 21(5): 616-622. (In Russ.)

17. Udobreniya mineral'nye. Metody opredeleniya fosfatov. 1997. M.: IPK izdatel'stvo standartov. GOST 20851.2-75 (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, ogavlina@mail.ru

Е.А. Карпюк – к.х.н., доцент, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, kat_il@mail.ru

В.А. Иванов – д.х.н., профессор, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, ivanov@phys.chem.msu.ru

Т.В. Сафронова – к.т.н., старший научный сотрудник, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, safronovtv@my.msu.ru

O.T. Gavlina – Doctor of Chemistry, Senior Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, ogavlina@mail.ru

E.A. Karpyuk – Doctor of Chemistry, Docent. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, kat_il@mail.ru

V.A. Ivanov – Doctor of Chemistry, Professor. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, ivanov@phys.chem.msu.ru

T.V. Safronova – Doctor of Chemistry, Senior Scientist. Department of Chemistry M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation, safronovtv@my.msu.ru

Статья поступила в редакцию 11.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 11.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.778.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13049

Кислотно-основные свойства алюмооксидного носителя, модифицированного ионами европия и платины, для получения трехмаршрутных катализаторов

Сабухи Ильич Нифталиев¹, Ирина Владимировна Кузнецова¹✉,
Лариса Валерьевна Лыгина¹, Александр Алексеевич Синельников²,
Лариса Васильевна Брындина³, Анна Алексеевна Пухова¹,
Елена Александровна Кривошейцева¹

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

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

³Воронежский государственный лесотехнический университет, Воронеж, Россия

Аннотация. Трехмаршрутные катализаторы способствуют одновременному превращению CO, C_xH_y и NO_x в CO₂, N₂ и H₂O. Они состоят из керамического или металлического блока ячеистой структуры, на внутреннюю поверхность которого нанесено каталитически активное покрытие, содержащее оксидные носители (оксиды алюминия, циркония и церия), благородные металлы (Pt, Pd и Rh) и модификаторы. Оксидный носитель должен иметь развитую удельную поверхность и достаточную концентрацию кислотно-основных центров, что характерно для низкотемпературной модификации γ-Al₂O₃. Основные причины дезактивации катализатора – блокирование активных центров, эрозия подложки, снижение удельной поверхности Al₂O₃. Одним из эффективных способов повышения устойчивости катализатора к термической дезактивации является его модифицирование редкоземельными металлами (РЗМ). В данной работе для модификации поверхности платиносодержащего оксида алюминия использовали ионы Eu³⁺. Суспензию измельчали в бисерной мельнице, сушили на полимерной подложке при 150°C в течение 4-х часов, спекали при 500°C, исследовали методами ИК-спектроскопии, ПЭМ, индикаторным методом.

При исследовании кислотно-основных свойств поверхности порошков использовали два метода: метод ИК-Фурье спектроскопии для определения льюисовских центров и метод индикаторов Гамета для выявления бренстедовских центров.

Для определения количества кислотных центров Льюиса на поверхности экспериментальных образцов в качестве молекулы-зонда использовали пиридин. Концентрацию кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного пиридина. ИК-спектры снимали на образцах суспензий на основе оксида алюминия, модифицированных ионами платины и европия и спеченных при температурах 500°C. Образец, модифицированный ионами платины и европия, имеет наибольшую концентрацию льюисовских кислотных центров (0.28 ммоль/г). Кислотные центры на поверхности автомобильного катализатора будут способствовать сорбции и превращению углеводородов, содержащихся в выхлопных газах в углекислый газ и воду.

Содержание бренстедовских центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, отвечающих максимумам их поглощения. Из результатов индикаторного анализа следует, что концентрация центров Бренстеда в образце Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃ снижается с ростом рK_a индикаторов. Концентрация центров Бренстеда в образце Eu³⁺, Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃ сначала растет, затем снижается. В образце Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃ большое количество межслоевой воды, так как кислотные центры Бренстеда связаны именно с этим. Добавление ионов европия снижает концентрацию межслоевой воды и будет препятствовать спеканию зерен оксида алюминия в процессе эксплуатации катализатора.

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы наноструктурированные. На поверхности наночастиц вытянутой формы оксида алюминия расположены наночастицы губчатой платины в

образце $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и наностержни Eu_2O_3 ; в образце $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют и наночастицы губчатой платины, и наностержни Eu_2O_3 . Добавление модификаторов Eu, Pt вызывает снижение размера частиц оксида алюминия на 5-7 нм. Размер частиц платины практически не меняется в образцах $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Длина наностержней оксида европия уменьшается от образца $\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к образцу $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Синтезированные образцы катализаторов испытывали на стенде определения каталитической активности ООО «Экоальянс». Окислительно-восстановительные процессы превращения газов C_xH_y , CO, NOx в конечные продукты CO_2 , H_2O , N_2 на катализаторе состава $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходят более эффективно, чем на катализаторе $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, степень конверсии увеличивается на 3-4 %.

Полученные результаты являются заделом для продолжения работ по модифицированию алюмоплатинового катализатора ионами редкоземельных элементов для эффективной очистки выхлопных газов.

Ключевые слова: трехмаршрутный катализатор, гамма оксид алюминия, европий, платина, кислотно-основные центры, степень превращения.

Благодарности: результаты исследований получены на оборудовании ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск) и Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Нифталиев С.И., Кузнецова И.В., Лыгина Л.В., Синельников А.А., Брындина Л.В., Пухова А.А., Кривошейцева Е.А. Кислотно-основные свойства алюмооксидного носителя, модифицированного ионами европия и платины, для получения трехмаршрутных катализаторов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 399-408. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2025.25/13049>

Original article

Acid-base properties of alumina-oxide support modified with europium and platinum ions for preparation of three-route catalysts

Sabukhi I. Niftaliev¹, Irina V. Kuznetsova¹✉, Larisa V. Lygina¹,
Alexander A. Sinelnikov², Larisa V. Bryndina³, Anna A. Pukhova¹,
Elena A. Krivosheitseva¹

¹Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation,
kuznetsovaiv@mail.ru ✉

²Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

³Voronezh State Forestry Engineering University, Voronezh, Russian Federation

Abstract. Three-route catalysts promote the simultaneous conversion of CO, C_xH_y , and NO_x into CO_2 , N_2 , and H_2O . They consist of a ceramic or metal block with a cellular structure, the inner surface of which is coated with a catalytically active coating containing oxide carriers (aluminum, zirconium and cerium oxides), precious metals (Pt, Pd and Rh) and modifiers.

The oxide carrier must have a developed specific surface area and a sufficient concentration of acid-base centers, which is typical for the low-temperature modification of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The main reasons for deactivation of the catalyst are the blocking of active sites, erosion of the substrate, and a decrease in the specific surface area of Al_2O_3 . One of the effective ways to increase the resistance of a catalyst to thermal decontamination is to modify it with rare earth metals (REM). In this work, Eu^{3+} ions were used to modify the surface of platinum-containing aluminum oxide. The suspension was crushed in a bead mill, dried on a polymer substrate at 150°C for 4 hours, sintered at 500°C, and examined by IR spectroscopy, TEM, and the indicator method.

Two methods were used to study the acid-base properties of the powder surface: the IR Fourier spectroscopy method for determining Lewis centers and the Gamete indicator method for detecting Brensted centers.

Pyridine was used as a probe molecule to determine the number of Lewis acid centers on the surface of experimental samples. The concentration of acid centers was estimated from the integral intensity of the absorption bands corresponding to these centers in the spectra of adsorbed pyridine. IR spectra were taken on samples of aluminum oxide suspensions modified with platinum and europium ions and sintered at temperatures of 500°C. The sample modified with platinum and europium ions has the highest concentration of Lewis acid centers (0.28 mmol/g). Acid centers on the surface of the automotive catalyst will promote the sorption and conversion of hydrocarbons contained in exhaust gases into carbon dioxide and water.

The content of Brensted adsorption centers was determined by the change in the optical density of standard indicator solutions at wavelengths corresponding to their absorption maxima. It follows from the results of the

indicator analysis that the concentration of Brensted centers in the $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample decreases with increasing pK_a of the indicators. The concentration of Brensted centers in the Eu^{3+} , $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample first increases, then decreases. There is a large amount of interlayer water in the $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample, since the Brensted acid centers are associated with this. The addition of europium ions reduces the concentration of interlayer water and will prevent the sintering of aluminum oxide grains during the operation of the catalyst.

According to transmission electron microscopy, the samples are nanostructured. Sponge platinum nanoparticles in the $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample and Eu_2O_3 nanorods are located on the surface of elongated aluminum oxide nanoparticles; sponge platinum nanoparticles and Eu_2O_3 nanorods are present in the Eu^{3+} , $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples. The addition of Eu, Pt modifiers causes a decrease in the particle size of aluminum oxide by 5-7 nm. The size of platinum particles practically does not change in the samples Eu^{3+} , $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The length of the europium oxide nanorods decreases from the $\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample to the Eu^{3+} , $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sample.

Synthesized samples of catalysts were tested on the stand for determining the catalytic activity of Ecoalliance LLC. The redox processes of converting gases HCN , CO , NO_x into end products CO_2 , H_2O , N_2 on a catalyst of the composition Eu^{3+} , $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ occur more efficiently than on a $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, the degree of conversion increases by 3-4%.

The results obtained are a foundation for the continuation of work on the modification of the alumoplatin catalyst with ions of rare earth elements for effective exhaust gas purification.

Keywords: three-route catalyst, gamma aluminium oxide, europium, platinum, acid-base centres, conversion.

Acknowledgments: the research results were obtained on the equipment of Ecoalliance LLC (Novouralsk) and the Center for Collective Use of Voronezh State University. URL: <https://ckp.vsu.ru..>

For citation: Niftaliev S.I., Kuznetsova I.V., Lygina L.V., Sinelnikov A.A., Bryndina L.V., Pukhova A.A., Krivosheitseva E.A. Acid-base properties of alumina-oxide support modified with europium and platinum ions for preparation of three-route catalysts. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 399-408. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13049>

Введение

Ужесточение экологических норм и совершенствование двигателей внутреннего сгорания способствует развитию технологий получения катализаторов для очистки выхлопных газов автомобилей [1]. Это связано как с повышением термической стабильности текстуры и структуры материала носителя, так и с увеличением степени дисперсности и устойчивости к спеканию нанесенных платиновых металлов при воздействии высоких температур. Трехмаршрутные катализаторы способствуют одновременному превращению CO , C_xH_y и NO_x в CO_2 , N_2 и H_2O . Они состоят из керамического или металлического блока ячеистой структуры, на внутреннюю поверхность которого нанесено каталитически активное покрытие, содержащее оксидные носители (оксиды алюминия [2], циркония [1,2] и церия [3]), благородные металлы (Pt, Pd и Rh) и модификаторы [2].

Использование в качестве носителя оксида алюминия связано с наличием различных модификаций глинозема, ха-

рактеризующихся термической стабильностью, текстурными и кислотно-основными свойствами [4]. Для фиксации мелкодисперсных частиц активного компонента на поверхности катализатора оксид алюминия должен иметь развитую удельную поверхность и достаточную концентрацию кислотно-основных центров, что характерно для низкотемпературной модификации, такой как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Существенное влияние на физико-химические характеристики поверхности оказывает использование модификаторов – водных растворов нитратов магния, хрома, ванадия, марганца и др. переходных металлов с последующим осаждением на поверхности оксидов алюминия [5]. Одним из эффективных способов повышения устойчивости катализатора к термической дезактивации является его модифицирование редкоземельными металлами (РЗМ) [6,7]. При высокотемпературных обработках сохраняется достаточно высокая удельная поверхность носителя, что позволяет получать высокодисперсные катализаторы.

Основные причины дезактивации катализатора – блокирование активных

центров, эрозия подложки, снижение удельной поверхности Al_2O_3 . Уменьшение удельной поверхности Al_2O_3 , в свою очередь, приводит и к уменьшению поверхности активного компонента, диспергированного на поверхности Al_2O_3 [8].

Поверхность любого твердого тела гетерогенна и бифункциональна (несет на себе одновременно как кислотные, так и основные центры разной силы; центры Льюиса и Бренстеда переходят друг в друга в зависимости от характера внешних воздействий). Наличие сильных льюисовских центров на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определяет его каталитическую активность, а присутствие основных центров необходимо учитывать при прогнозировании способности образовывать адсорбционные комплексы, что важно при использовании его как носителя [9].

В связи с этим актуальным является выбор методики оценки кислотности поверхностных адсорбционных центров с целью разработки способов изменения концентрации и соотношения между адсорбционными центрами различной природы для увеличения каталитической активности в автомобильном катализе.

В основе применения ИК-спектроскопии для исследования донорно-акцепторных свойств поверхности, а именно кислотных центров Льюиса, лежит метод спектрального зонда. О свойствах центров адсорбции судят по спектрам поглощения адсорбированных молекул и изменению полос поглощения [10].

Методом индикаторов Гамета на поверхности образцов могут быть обнаружены кислотно-основные центры Бренстеда [11, 12]. Исследователи комбинируют различные методы для определения кислотно-основного спектра поверхности монтмориллонита [13], нанодисперсных оксидов алюминия и кремния [14].

Авторы [15] для трехмаршрутных катализаторов получили суспензии на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие ионы европия, платины. Определив pH точек нулевого заряда суспензий, исследованы процессы

термодеструкции методом синхронного термического анализа, рассчитана энергии активации процесса дегидратации суспензий. Установлено, что добавление модификаторов в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивает площадь удельной поверхности, средние размеры частиц и диаметр пор.

Исследования этих систем продолжены в данной работе с целью определения кислотно-основных свойств поверхности, морфологии и каталитической активности.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для приготовления образцов являлись γ -оксид алюминия, раствор гексагидроксоплатиновой кислоты в моноэтанолаmine предоставленные ООО «Экоальянс» (г. Новоуральск), а также раствор нитрата европия. Синтез образцов катализаторов включает приготовление суспензии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с последующим измельчением в бисерной мельнице до среднего размера частиц 7 мкм. Полученная суспензия была разделена на 3 равные части. Первая состояла только из оксида алюминия, во вторую был добавлен раствор нитрата европия, во вторую и третью вводили раствор, содержащий платину. Содержание Pt в обоих образцах составляло 0.3 мас. %, Eu_2O_3 в образце Pt^{4+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 4.94 мас. %. Полученные суспензии сушили на полимерной подложке ($t=150^\circ\text{C}$) в течение 4-х часов и отжигали при 500°C .

Суспензии наносили на образцы керамических блочных матриц по известной технологии [6]. Полученные образцы катализаторов испытывали на стенде Horiba CTSJ-2003.12 (рис.1, ООО «Экоальянс»). Через образцы катализаторов $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Eu}, \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавали газовую смесь, образованную двумя потоками, один из которых (с постоянным расходом) состоит из N_2 , CO , CO_2 , а второй представляет собой поток воздуха с циклически меняющимся расходом от 0 до

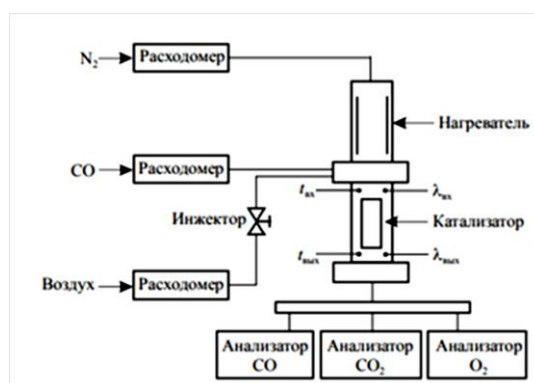


Рис. 1 Схема установки для определения каталитической активности
 Fig. 1 Diagram of the installation for determining the catalytic activity

максимального значения. Измерение производили при непрерывном нагреве потока газа перед входом в реактор от комнатной температуры до 500°C со скоростью 3°C/мин. Концентрации CO, CO₂, O₂ и температуры газового потока на входе и выходе реактора ($t_{\text{вх}}$ и $t_{\text{вых}}$) регистрировались через каждые 0.5 с [6].

Исследование структуры проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 120, (ZEISS). Приготовление препаратов для ПЭМ-исследования образцов нанопорошков осуществляли следующим образом: предметные сетки с тонкой пленкой аморфного углерода погружали в суспензию порошка с раствором желатина. Лишнюю жидкость удаляли с помощью обеззоленной фильтровальной бумаги.

При исследовании кислотно-основных свойств поверхности порошков использовали два метода: индикаторный метод для выявления бренстедовских центров и метод инфракрасной спектроскопии для определения льюисовских центров.

ИК-спектры были получены на ИК-спектрометре ИнфралЮМ ФТ-08. Для определения количества кислотных центров Льюиса на поверхности экспериментальных образцов в качестве молекулы-зонда использовали пиридин [10]. Концентрацию кислотных центров оценивали из интегральной интенсивности соответствующих этим центрам полос поглощения в спектрах адсорбированного

пиридина. Пиридин является слабым основанием и реагирует только с сильными кислотными центрами поверхности. Концентрацию кислотных центров определяли по уравнению:

$$A = A_0 \cdot C \cdot \rho \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где A – наблюдаемое интегральное поглощение полосы, см⁻¹; A_0 – интегральное поглощение полосы для концентрации адсорбата, мкмоль/г; C – концентрация адсорбированного зонда, мкм/г; ρ – количество катализатора, приходящего на 1 см² сечения светового потока, мг.

Функциональный состав поверхности полученных образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод индикаторов Гамета) с различными значениями pK_a в интервале от 1.7 до 7.4, которые селективно сорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями pK_a . Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов при длинах волн, отвечающих максимумам их поглощения, с использованием спектрофотометра UNICO 2800 [11,13].

Обсуждение результатов

ИК-спектры снимали на образцах суспензий на основе оксида алюминия, модифицированных ионами платины и европия и отожженных при температуре

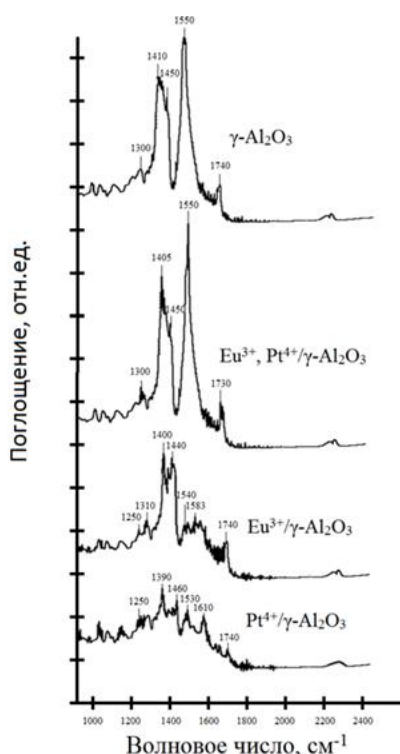


Рис. 2. ИК-спектры образцов (предварительный обжиг при 500°C) сорбирующих пиридин
Fig. 2. IR spectra of samples (pre-firing at 500°C) sorbed with pyridine

500°C. Адсорбция пиридина на В-центре приводит к образованию иона пиридиния. Спектр этой структуры дает сильную полосу поглощения при 1540 см⁻¹ для образца Eu³⁺, Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃ (рис.2). Интенсивность этой полосы поглощения в образце Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃ ниже. Адсорбция пиридина на L-центрах также обнаруживает координационно-связанное соединение, в ИК-спектрах эта связь идентифицируется по полосе поглощения в интервале 1447-1460 см⁻¹. Так интенсивность полосы поглощения 1450 см⁻¹ для образца Eu³⁺, Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃ выше, чем таковая 1460 см⁻¹ для образца Pt⁴⁺/γ-Al₂O₃. Показатели кислотности порошков по методу ИК-Фурье спектроскопии представлены в таблице 1.

Образец, модифицированный ионами платины и европия, характеризуется наибольшей концентрацией Льюисовских кислотных центров. На поверхности имеются вакантные орбитали атомов металла, способные принимать электронную пару (кислоты Льюиса-акцепторы электронов).

Как известно, непредельные углеводороды лучше сорбируются на льюисовских кислотных центрах [2, 13]. Можно предположить, что кислотные центры на поверхности автомобильного катализатора будут способствовать сорбции и превращению углеводородов, содержащихся в выхлопных газах, в углекислый газ и воду. Авторы [6] отметили повышение активности в превращении углеводородов автомобильного катализатора, поверхность которого модифицирована ионами европия и платины.

Методом индикаторов Гамета на поверхности образцов обнаружены кислотно-основные центры Бренстеда. Были использованы индикаторы: фуксин основной, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий, нейтральный красный (табл. 2). pK_a индикаторов находится в области бренстедовских центров (-1.7-15.7), характеризующих донорные свойства поверхности и в случае оксидов металлов, как правило, образованы поверхностными гидроксильными группами, ко

Таблица 1. Показатели кислотности порошков по методу ИК-Фурье спектроскопии
Table 1. Indicators of powder acidity by the method of IR-Fourier spectroscopy

Образец	Концентрация кислотных центров Льюиса, ммоль/г
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.27
$\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.28
$\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.26
$\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.26

Таблица 2. Показатели кислотности порошков по методу индикаторов Гамета
Table 2. Indicators of powder acidity according to the Gameta indicator method

Индикатор	Концентрация центров Бренстеда в образцах, спек- ченных при температуре 500°C, ммоль/г		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Концентрация кислотных центров Бренстеда			
Фуксин основной $\text{pK}_a=2.1$	0.025	0.001	0.085
Метиловый оранжевый $\text{pK}_a=3.5$	0.001	0.019	0.061
Концентрация основных центров Бренстеда			
Бромтимоловый синий $\text{pK}_a=7.4$	0.026	0.003	0.034
Нейтральный красный $\text{pK}_a=9.4$	0.023	0.003	0.024

торые подразделяются на кислотные (протонодонорные центры с $\text{pK}_a < 7$, образующиеся в случае, если энергия связи между кислородом и водородом меньше, чем между кислородом и катионом металла) и основные (центры с $\text{pK}_a > 7$, образующиеся в случае, если энергия связи между кислородом и водородом превышает энергию связи кислород–катион металла, и вступающие в кислотно-основное взаимодействие с отщеплением ОН-группы).

Из результатов индикаторного анализа следует, что концентрация центров Бренстеда в образце $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижается с ростом pK_a , а в образце $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сначала растет, затем снижается. В образце $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ большое количество межслоевой воды, так как кислотные центры Бренстеда связаны именно с этим.

Добавление ионов платины в суспензию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ увеличивает концентрацию кислотных центров, а ионов европия – снижает как концентрацию кислотных центров Бренстеда, так и основных (табл.2). Энергия связи О-Еу выше, чем энергия связи Н-О, то есть ион европия притягивает к себе молекулы воды из межслоевого пространства. Добавление ионов европия снижает концентрацию межслоевой воды и, возможно, будет

препятствовать спеканию зерен оксида алюминия в процессе эксплуатации катализатора [6].

По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы наноструктурированные (рис.3). На поверхности наночастиц вытянутой формы оксида алюминия расположены наночастицы губчатой платины в образце $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3г) и наностержни Eu_2O_3 (рис. 3б); в образце $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют и наночастицы губчатой платины, и наностержни Eu_2O_3 (рис. 3в).

Добавление модификаторов Еу, Рт вызывает снижение размера частиц оксида алюминия на 5-7 нм. Размер частиц платины практически не меняется в образцах $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Длина наностержней оксида европия уменьшается от образца $\text{Eu}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ к $\text{Eu}^{3+}, \text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Все модификаторы располагаются на поверхности частиц оксида алюминия.

В таблице 3 представлены результаты степени конверсии при температуре 400°C по трем компонентам СО, СхНу и NO. По результатам эксперимента видно, что образец, содержащий европий $\text{Pt}, \text{Eu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеет большую конечную степень конверсии (при 400°C), чем образец $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это согласуется со всеми

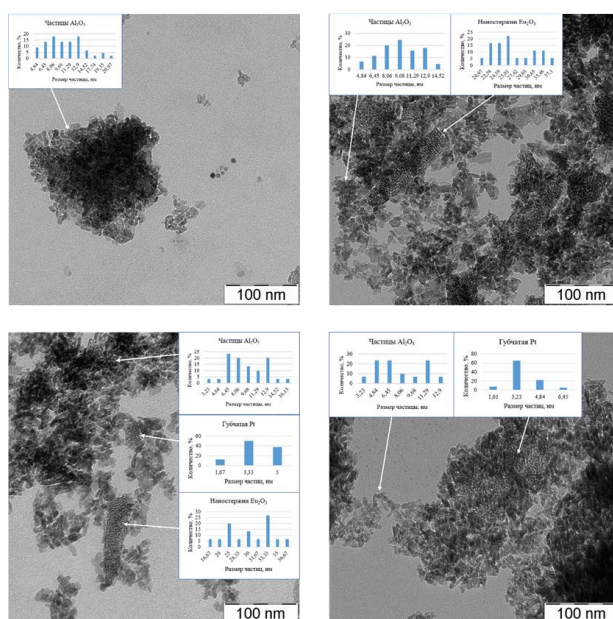


Рис.3. ПЭМ образцов отожжённых при 500°C: а) γ -Al₂O₃; б) Eu³⁺/ γ -Al₂O₃; в) Eu³⁺, Pt⁴⁺/ γ -Al₂O₃; г) Pt⁴⁺/ γ -Al₂O₃
Fig.3. TEM samples annealed at 500°C: а) γ -Al₂O₃; б) Eu³⁺/ γ -Al₂O₃; в) Eu³⁺, Pt⁴⁺/ γ -Al₂O₃; г) Pt⁴⁺/ γ -Al₂O₃

Таблица 3. Степень конверсии при температуре 400°C по трем исходным компонентам CO, C_xH_y и NO_x

Table 3. The degree of conversion at a temperature of 400°C for the three initial components of CO, C_xH_y and NO_x

Компонент выхлопных газов	Процессы превращения	Степень конверсии при 400°C, %	
		Pt, Eu / γ -Al ₂ O ₃	Pt/ γ -Al ₂ O ₃
CO	2CO+O ₂ → 2CO ₂	97.96	93.99
C _x H _y	2C _x H _y + (4x+y) O ₂ → 2xCO ₂ + yH ₂ O	96.96	92.47
NO	2NO + 2CO → N ₂ + 2CO ₂	91.98	89.69

предыдущими результатами экспериментов, показывающих положительное влияние европия на свойства катализатора.

Заключение

Набор центров разных типов, силы и концентрации формирует кислотно-основной спектр, индивидуальный для поверхности каждого твердого тела. Поверхность оксида алюминия, модифицированного ионами платины и европия, обладает как донорными свойствами за счет групп -ОН (из межслоевых молекул воды), так и акцепторными за счет наличия ионов металлов. В целом полученные

образцы являются носителями Льюисовской кислотности.

В образце Pt⁴⁺/ γ -Al₂O₃ сила кислотных центров Бренстеда выше, чем в Eu³⁺, Pt⁴⁺/ γ -Al₂O₃, а сила Льюисовских центров ниже. Присутствие дополнительного иона металла Eu³⁺ увеличивает акцепторные свойства поверхности γ -Al₂O₃. Добавление ионов европия снижает концентрацию межслоевой воды, что препятствует спеканию зерен оксида алюминия в процессе эксплуатации катализатора. Образцы суспензий, прокаленные при 500°C, нанодисперсны. На поверхности обнаружены наночастицы губчатой пла-

тины, наностержни Eu_2O_3 . Следовательно, каталитически активный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащий платину и стабилизированный ионом европия, обеспечивает формирование покрытия на керамических блочных матрицах, которое характеризуется определенным набором кислотно-основных центров, понижением размера частиц оксида алюминия на 5-7 нм, и, в следствии этого, увеличением площади удельной поверхности. Конверсия газов

C_xH_y , CO , NO_x на катализаторах состава Eu^{3+} , $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выше, чем на катализаторе $\text{Pt}^{4+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на 3-4 процента.

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. Denisov S.P., Alikin E.A., Baksheev E.O., Rychkov V.N. Kataliz v avtomobil'noj otrasli. Vzaimnoe razvitie i sovremennoe sostojanie. *Kataliz v promyshlennosti*. 2023; 23(1): 75-81. (In Russ.)
2. Ismailov Z.R., Shkrabina R.A., Korjabkina N.A. Aljumooksidnye nositeli: proizvodstvo, svojstva i primenenie v kataliticheskikh processah zashhity okruzhajushhej sredy. *Jekologija. Serija analiticheskikh obzorov mirovoj literatury*. 1998; 50: 1-80. (In Russ.)
3. Brykin A.V., Artemov A.V., Kolegov K.A. Analiz rynka redkozemel'nyh jelementov (RZJe) I RZJe-katalizatorov. *Kataliz v promyshlennosti*. 2013; 4: 7-15. (In Russ.)
4. Karpov S.I., Selemenev V.F. Infrakrasnaya spektroskopiya sorbentov. ushebnoe posobie, Voronezh, Nauchnaya kniga, 2024, 375 p. (In Russ.)
5. Romanova R.G., Petrova E.V. Kislотно-основные свойства поверхности оксидов алюминия. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*. 2006; 6: 73-88. (In Russ.)
6. Niftaliev S.I., Chiragov F.M., Kuznetsova I.V., Nikiforova A.D., Sugatov D.S., Baksheev E.O., Rychkov V.N., Salnikova A.D. Thesynthesis, study of physicochemical properties and evaluation of catalytic activity of a three-way catalyst modifier containing europium (III) oxide. *Azerbaijan chemical journal*. 2023; 4: 112-119.
7. Dubko A.I., Judin N.V., Pinchuk Ju.A., Obuhov E.O. Issledovanie aktivnosti palladievых katalizatorov na keramicheskikh nositel'jah s dobavkami oksidov redkozemel'nyh jelementov (ORZJe). *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii*. 2017; 31(5): 52-53. (In Russ.)
8. Cai Y., Ren X., Lang Y., Liu Z. Retraction: Sequestration and speciation of Eu(III) on gamma alumina: role of temperature and contact order. *Environ Sci Process Impacts*. 2015; 17(11): 1904-1914.
9. Dzis'ko V.A., Karnauhov A.P., Tarasova D.V. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza okisnyh katalizatorov, Novosibirsk, Nauka: Sib. otd., 1978, 384 p. (In Russ.)
10. Paukshtis E.A., Jurchenko Je.N. Primenenie IK-spektroskopii dlja issledovaniya kislотно-основных свойств гетерогенных катализаторов. *Uspehi himii*. 1983; 22(3): 426-454. (In Russ.)
11. Niftaliev S.I., Gorbunova E.M., Peregudov Ju.S., Kuznecova I.V., Plotnikova S.E., Skorohod O.A. Issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv glin dlja sozdaniya aljumosilikatnyh katalizatorov. *Himicheskaja promyshlennost' segodnja*. 2020; 1: 48-53. (In Russ.)
12. Zaharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Mjakin S.V. Jevoľjucija donorno-akceptornyh centrov poverhnosti segnetojel'ektrikov pri dispergirovanii. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 13(1): 56-62. (In Russ.)
13. Dong Liu, Peng Yuan, Hongmei Liu, Jingong Cai, Zonghua Qin, Daoyong Tan, Qing Zhou, Hongping He, Jianxi Zhu Influence of heating on the solid acidity of montmorillonite: A combined study by DRIFT and Hammett indicators. *Applied Clay Science*. 2011; 52: 358-363.

14. Syzrantseva V.V., Mjakinb S.V., Katshev P. A. Comparative Study of Surface Acid-Base Properties of SiO_2 and Al_2O_3 Nanoparticles Prepared by Different Methods. *Glass Physics and Chemistry*, 2022; 48(6): 636-641.

15. Niftaliev, S.I., Kuznecova, I.V., Nikiforova, A.D., Sugatov, D.S., Alikin, E.A., Baksheev, E.O., Rychkov, V.N. Fiziko-himicheskie svojstva suspenzij na osnove oksida aljuminija i perspektivy ih primeneniya. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2023; 23(5): 811-821. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

С.И. Сабухи – д.х.н., профессор, зав.кафедрой, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: niftaliev@gmail.com

И.В. Кузнецова – к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: kuznetsovaiv@mail.ru (автор для переписки)

Л.В. Лыгина – к.т.н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: llw00@yandex.ru

А.А. Синельников – к.ф.-м.н., научный сотрудник, кафедра материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: aa_sinelnikov@mail.ru

Л.В. Брындина – д.с.х.н. доцент, главный научный сотрудник лаборатории промышленных биотехнологий, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: bryndinv@mail.ru

А.А. Пухова – студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: annapuhova03@yandex.ru

Е.А. Кривошейцева – студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Российская Федерация, E-mail: ekrivosheitseva@yandex.ru

S.I. Sabukhi – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: niftaliev@gmail.com

I.V. Kuznetsova – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: kuznetsovaiv@mail.ru

L.V. Lygina – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: llw00@yandex.ru

A.A. Sinelnikov – Department of Materials Science and Nanosystems Industry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, E-mail: aa_sinelnikov@mail.ru

L.V. Bryndina – Chief Researcher of the Laboratory of Industrial Biotechnology, Voronezh State Forestry Engineering University named after G.F. Morozov, Voronezh, Russian Federation, e-mail: bryndinv@mail.ru

A.A. Pukhova – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Pr 19, Voronezh, Russian Federation, E-mail: annapuhova03@yandex.ru

E.A. Krivosheitseva – Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russian Federation, E-mail: ekrivosheitseva@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 28.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.


ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья


УДК 543.544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13050

Новые термостойкие пористые полимерные сорбенты – полинафтаиленбензимидазолы для газохроматографического разделения и концентрирования летучих веществ

Виктор Борисович Хабаров¹, Лариса Ивановна Панина²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия,

Victor.khabarov2013@yandex.ru

²НИОКО «Биоэкомониторинг», Москва, Россия

Аннотация. Приведены результаты исследования полимеров полинафтаиленбензимидазолов, синтезированных взаимодействием диангида 1, 4, 5, 8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 3, 3', 4, 4'-тетрааминодифенилоксидом (ПНБИ-1), 3, 3', 4, 4'-тетрааминодифенилом (ПНБИ-2), 3, 3', 4, 4'-тетрааминодифенилсульфоном (ПНБИ-3) и 3, 3', 4, 4'-тетрааминобензофеноном (ПНБИ-4) в качестве термостойких пористых полимерных сорбентов для газохроматографического разделения и концентрирования летучих органических и неорганических соединений с температурой кипения от -56 до +400 °С. Температурный предел использования сорбентов ПНБИ-1-4 480-500 °С, удельная поверхность 20-30 м²/г.

Целесообразно использовать ПНБИ-1-4 для газохроматографического разделения органических соединений. Они характеризуются повышенной селективностью к разделению изомерных, циклических и линейных соединений, ненасыщенных и насыщенных соединений с равным числом атомов углерода в молекуле. Селективность ПНБИ к разделению пар изомерных или циклических соединений в 3-17 раз выше селективности сорбента тенакса GC, а селективность ПНБИ к разделению пар ненасыщенных и насыщенных соединений в 2-25 раз выше селективности сорбента тенакса GC и сорбента полисорбимида-1.

ПНБИ-1-4 могут использоваться для разделения смесей изомерных соединений, циклических и линейных соединений. Более раннее элюирование циклических соединений по сравнению с соединениями нормального строения отличает исследуемые сорбенты ПНБИ от большинства известных сорбентов и позволяет определять примеси циклических соединений в соединениях нормального строения.

Вода элюирует на ПНБИ узким симметричным пиком, что позволяет использовать эти сорбенты для определения примесей воды в различных смесях. На данных сорбентах наблюдается полное разделение воздуха, CO и CO₂ в газовых смесях.

Термостойкие ПНБИ-1-4 являются перспективными сорбентами для разработки новых методик газохроматографического анализа и концентрирования микропримесей органических веществ, выделяющихся при проведении санитарно-химической оценки в натурных и моделированных условиях эксплуатации древесных и композиционных материалов, полимерных строительных и композиционных материалов на основе поливинилхлорида, полистирола, карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол.

Хроматографический анализ микропримесей формальдегида, метанола и фенола показывает, что при концентрировании их на ПНБИ-3 формальдегид не вступает в химическое взаимодействие с фенолом и оба вещества определяются на одной хроматографической колонке; это сокращает время анализа в 2-3 раза по сравнению с раздельным концентрированием на сорбенте полихром-3 фенола, а на сорбенте полифенилхиноксалине формальдегида и метанола.

Ключевые слова: газовая хроматография, термостойкие полимерные сорбенты, полинафтаиленбензимидазолы, органические и неорганические соединения, полимерные строительные и композиционные материалы.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.



Для цитирования: Хабаров В.Б., Панина Л.И. Новые термостойкие пористые полимерные сорбенты – полинафтаиленбензимидазолы для газохроматографического разделения и концентрирования летучих веществ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 409-424. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13050>

Original article

New heat-resistant porous polymer sorbents – polynaphthalenebenzimidazoles for gas chromatographic separation and concentration of volatile substances

Victor B. Khabarov^{1✉}, Larisa I. Panina²

¹Institute of Physical chemistry and electrochemistry RAS, Moscow, Russian,

Victor.khabarov2013@yandex.ru ✉

²NIOKO «Bioecomonitoring», Moscow, Russian

Annotation. The results of a study of polymers of polynaphthalenebenzimidazoles synthesized by the interaction of 1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid dianhydride with 3, 3', 4, 4'- tetraaminodiphenyloxide (PNBI-1), 3, 3', 4, 4'- tetraaminodiphenyl (PNBI-2), 3, 3', 4, 4',-tetraaminodiphenylsulfone (PNBI-3) and 3, 3', 4, 4',-tetraaminobenzophenone (PNBI-4) as heat-resistant porous polymer sorbents for gas chromatographic separation and concentration of volatile organic and inorganic compounds with a boiling point from -56 to +400°C. Temperature limit for the use of PNBI sorbents-1-4 480-500°C, specific surface area 20-30 m²/g.

It is advisable to use PNBI-1-4 for gas chromatographic separation of organic compounds. They are characterized by increased selectivity for the separation of isomeric, cyclic and linear compounds, unsaturated and saturated compounds with an equal number of carbon atoms in the molecule. The selectivity of PNBI for the separation of pairs of isomeric or cyclic compounds is 3-17 times higher than the selectivity of tenax GC sorbent, and the selectivity of PNBI for the separation of pairs of unsaturated and saturated compounds is 2-25 times higher than the selectivity of tenax GC sorbent and polysorbimide-1 sorbent. PNBI-1-4 can be used to separate mixtures of isomeric compounds, cyclic and linear compounds. The earlier elution of cyclic compounds in comparison with compounds of normal structure distinguishes the studied PNBI sorbents from most known sorbents and makes it possible to determine the impurities of cyclic compounds in compounds of normal structure.

Water elutes on the PNBI with a narrow symmetrical peak, which makes it possible to use these sorbents to determine water impurities in various mixtures. Complete separation of air, CO and CO₂ in gas mixtures is observed on these sorbents.

Heat-resistant PNBI-1-4 are promising sorbents for the development of new methods for gas chromatographic analysis and concentration of trace amounts of organic substances released during sanitary and chemical assessment in natural and simulated operating conditions of wood and composite materials, polymer building and composite materials based on polyvinyl chloride, polystyrene, carbamide, melamine- and phenol-formaldehyde resins. Chromatographic analysis of trace amounts of formaldehyde, methanol, and phenol shows that when concentrated on PNBI-3, formaldehyde does not chemically interact with phenol and both substances are detected on the same chromatographic column; this reduces the analysis time by 2-3 times compared with separate concentration on the sorbent polychrome-3 phenol, and on the sorbent is polyphenylquinoxaline of formaldehyde and methanol.

Keywords: gas chromatography, heat-resistant polymer sorbents, polynaphthalenebenzimidazoles, organic and inorganic compounds, polymer building and composite materials.

Acknowledgements: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Khabarov V.B., Panina L.I. New heat-resistant porous polymer sorbents – polynaphthalenebenzimidazoles for gas chromatographic separation and concentration of volatile substances. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 409-424. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13050>

Введение

В практике молекулярной хроматографии наряду с газо-жидкостным все большее применение находит адсорбционный

вариант [1-11]. Это обусловлено созданием, разработкой и внедрением ряда высокоэффективных сорбентов с достаточно однородными и разнообразными

по химическому составу поверхностями, развитием различных методов направленного синтеза сорбентов с заданным комплексом свойств и разнообразных приемов модифицирования их поверхностей.

Развитие газо-адсорбционного варианта молекулярной хроматографии, существенное расширение его аналитических возможностей для концентрирования и разделения микропримесей органических и неорганических веществ во многом связаны с использованием в последнее время пористых полимерных сорбентов (ППС). Эти сорбенты нашли широкое применение для решения различных аналитических и препаративных задач благодаря своей универсальности, возможности регулирования их геометрической и химической структуры в процессе синтеза и достаточно высокой термостойкости [1-11].

Одно из ведущих мест занимает хроматографический анализ в производственном контроле сложных продуктов и материалов. Обеспечение нормального функционирования хроматографических приборов в существенной мере зависит, прежде всего, от наличия сорбентов для хроматографических колонок и патронов-концентраторов [1-11].

Наибольшее распространение в газовой и жидкостной хроматографии среди ППС получили сорбенты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, полимеризация которых осуществляется в присутствии инертных неполимеризующихся разбавителей.

Полисorb-1 – полисорб-9 – это сорбенты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, полимеризация которых осуществляется в присутствии изоктана; при этом получают сетчатые полимеры с развитой поверхностью, матрица которых после удаления разбавителя сохраняет пористую структуру. Меняя условия полимеризации и состав полимеризационных смесей можно регулировать в достаточно широком диапазоне

объем и размер пор получаемых сорбентов, величину их удельной поверхности от 40 до 300 м²/г. Полисорб-10 макропористый полидивинилбензол с развитой удельной поверхностью до 300 м²/г [2, 6]. Сорбенты полисорб-1-полисорб-10 выпускались НПО «Биолар» как для задач газовой хроматографии, так и для ВЭЖХ, что значительно расширяет возможности хроматографического метода, в частности для контроля и получения биологически активных веществ [11-14].

Среди ППС для газовой и жидкостной хроматографии следует отметить стирсорбы, сфероны и сепароны, обладающие развитой удельной поверхностью до 1500 м²/г, достаточно большим объемом пор, механической прочностью [8, 15-20].

Стирсорбы – полистирольные сорбенты, получаемые сшиванием линейных цепей полистирола в органическом растворителе (дихлорэтано, циклогексано и др.) бифункциональными соединениями (п-ксилилендихлоридом, монохлордиметилэфиром) в присутствии катализатора Фриделя-Крафтса [8, 15, 16]. Степень сшивки может достигать 100%.

Задача концентрирования микропримесей летучих органических соединений из газовых сред состоит в том, чтобы накапливать их в патронах-концентраторах для последующего газохроматографического определения. Сконцентрированные микропримеси вводят в аналитическую колонку методом термической десорбции.

Оценка сорбентов проводится по их сорбционной емкости по отношению к определяемым веществам при температуре концентрирования, по проценту улавливания определяемых веществ, по коэффициенту обогащения и по термостойкости. Обязательным требованием к сорбентам является неизменность состава определяемых веществ при концентрировании и термической десорбции, которая должна осуществляться при температуре, при которой не происходит разложение определяемых веществ.

Патрон-концентратор с сорбентом рассматривается как хроматографическая колонка, в которую поступает газ-носитель воздух, содержащий органические вещества постоянной концентрации [21-25]. В этом случае органические вещества количественно удерживаются сорбентом до тех пор, пока объем газовой пробы не достигнет максимально допустимого значения $V_{\text{доз}}^{\text{max}}$. Способ определения величины $V_{\text{доз}}^{\text{max}}$ как функции эффективности колонки, предложен Кроппером и Каминским [21].

Коэффициент обогащения при концентрировании микропримесей на сорбентах определяется отношением исправленных объемов удерживания анализируемых веществ при температурах адсорбции и десорбции и является основным при выборе сорбента для концентрирования [26]. Коэффициент обогащения тем больше, чем больше теплота сорбции данного вещества на сорбенте [26].

В [24] изучались хроматографические характеристики пористых полимерных сорбентов (тенакс GC, хромосорбы-101, -102, порапаки P, Q, R, T), используемых для концентрирования примесей органических веществ. Показано, что порапаки имеют самые высокие значения удельных объемов удерживания сорбатов – ацетонитрила, бутанола, метилэтилкетона и бензола.

Стиросорбы [8] были применены для концентрирования микропримесей летучих органических соединений из газовой среды, в частности, фреонов разного состава.

В [10] использовали термостойкий ППС полифенилхиноксалин (ПФХ) для концентрирования и газохроматографического определения микропримесей летучих органических соединений в полиакрилонитрильном волокне методом парофазного анализа.

В [9, 27-30] исследовали патроны-концентраторы с термостойкими ППС полихромом-3, ПФХ, цезийсорбом, полисор-

базолом-40, полисорбазолом-60 для концентрирования микропримесей органических веществ, выделяющихся в натуральных и моделированных условиях эксплуатации из полимерных и композиционных строительных материалов (КСМ) на основе поливинилхлорида, карбамидо-, меламино- и фенолоформальдегидных смол.

Патроны-концентраторы с полихромом-3 использовали для раздельного концентрирования фенолов (фенола, о-, м-, п-крезолов), а с ПФХ и цезийсорбом для концентрирования формальдегида, метанола, выделяющихся из композиционных древесных материалов (КДМ) на основе фенолоформальдегидных смол (фанера, ДСП, ОСП, ДВП), стеклопластиков [9, 27, 28, 29], тепловой изоляции строительных конструкций [30], композиционных материалов на основе целлюлозы, а также подгузников (памперсов) [31, 32]. Колонки с термостойкими ПФХ и цезийсорбом применены для газохроматографического разделения формальдегида, метанола, воды и метилаля.

В [33] использовали патроны-концентраторы с полихромом-3 и ПФХ для раздельного концентрирования удельных выбросов органических веществ, выделяющихся при производстве обоев на основе поливинилхлорида.

В [30, 32, 34, 35] использовали патроны-концентраторы с термостойкими ППС – полихромом-3, ПФХ и цезийсорбом для концентрирования микропримесей летучих органических веществ, выделяющихся из полимерных строительных материалов (ПСМ) и композиционных древесных материалов (КДМ); колонку с полифенилхиноксалином для газохроматографического определения формальдегида и метанола и колонку с 2 % полиэтиленгликольадипината на полихrome-1 для газохроматографического разделения фенола и крезолов при разработке инновационных методик санитарно-химической оценки КДМ, мебели, тепловой изоляции строительных конструкций на

основе карбамидо-, меламино-, фенолоформальдегидных смол, композиционных материалов на основе целлюлозы, а также и подгузников (памперсов) для разработки девяти межгосударственных стандартов Евразийского экономического союза.

В патенте [36] применяли новое устройство для парофазного анализа [37] и колонку с ПФХ для газохроматографического определения санитарно-химических характеристик лущеного шпона по формальдегиду и метанолу при гидротермической обработке заготовок древесины берёзы, а также определения удельных выбросов формальдегида и метанола в окружающую среду в процессе сушки шпона в паровой и газовой сушилках при производстве фанеры.

Цель настоящего исследования – изучить сорбционно-хроматографические свойства термостойких ППС – полинафтаиленбензимидазолов (ПНБИ-1-4) для газохроматографического разделения и концентрирования летучих органических и неорганических соединения с температурой кипения от -56 до $+400^{\circ}\text{C}$ и показать, что ПНБИ-1-4 являются перспективными сорбентами для разработки новых газохроматографических методик оценки санитарно-химических характеристик древесных, полимерных строительных и композиционных материалов.

Исследуемые термостойкие ППС – полинафтаиленбензимидазолы (ПНБИ-1-4) до настоящего времени не использовались в газовой хроматографии для концентрирования микропримесей летучих органических и неорганических соединений из газовых сред, для анализа смесей соединений разной геометрической структуры [38, 39].

В [40] полинафтаиленбензимидазолы использованы для высокотемпературного мембранного разделения газов. Гомогенные пленки полинафтоиленбензимидазола (ПНБИ-σ) получены двухстадийным синтезом из преполимерных пленок термической циклизации при 350°C .

Наличие микропор в пленках ПНБИ-σ показано методом сорбции CO_2 , удельная поверхность микропор составляет $285 \text{ м}^2/\text{г}$. Методом дифференциальной газовой хроматографии в диапазоне температур $50\text{--}250^{\circ}\text{C}$ изучена газопроницаемость He , H_2 , CO_2 , CH_4 , O_2 и N_2 , определены энергии активации проницаемости. Полученные экспериментальные данные демонстрируют возможности ПНБИ-σ для высокотемпературных процессов разделения, в том числе для разделения промышленных водородсодержащих смесей при получении водорода.

Экспериментальная часть

В работе использовали оборудование и расходные материалы: многофункциональный газовый хроматограф «Модель 3700 с ПИД и катарометром, включённый в Госреестр (Россия) [41]; устройство для ввода проб микропримесей органических веществ из патрона-концентратора в аналитическую колонку методом термической десорбции [9, 42]; электрическую печь из латуни, обеспечивающую температуру от 50 до 400°C с погрешностью $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$, для десорбции органических веществ из патрона-концентратора; патроны-концентраторы из нержавеющей стали ($12 \times 0,4 \text{ см}$), заполненные ПНБИ-1-4, фр. $0.1\text{--}0.25 \text{ мм}$ (вес $0.4\text{--}0.6 \text{ г}$) [38], закреплённые с двух сторон стекловатой, снабжённые полый иглой; стекловолокно из стеклоткани (ГОСТ 10146-74); термостат суховоздушный марки ТС-2Ц-450М (ТС80), обеспечивающий температуру от 20 до $70 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ для термостатирования фторопластовых ячеек и камер с исследуемыми образцами материалов (Россия); ампулы фторопластовые Ф-4МБ ($13 \times 1.5 \text{ см}$; $8 \times 1 \text{ см}$) калиброванные (ТУ 95-766-80) [43]; стеклянные ячейки из боросиликатного стекла для термостатирования фторопластовых ампул с метанолом, фенолом, крезолом, бензолом, толуолом, этилбензолом, кумолом, псевдокумолем; регуляторы расхода из комплекта газового хроматографа для создания потока

азота через диффузионные стеклянные ячейки и в камерах с исследуемыми образцами материалов; камеры из боросиликатного стекла объемом 200-1000 см³ (внутренним диаметром 46 мм) со шлифом № 45 и объемом 3000 см³ (внутренним диаметром 125 мм) со шлифом № 60 для моделирования условий эксплуатации исследуемых образцов материалов; аналитическую колонку из нержавеющей стали (1 м x 3 мм), заполненную сорбентом ПНБИ-1, фр. 0.10-0.25 мм [38]; аналитическую колонку из стекла (2 м x 4 мм), с 5 % трикрезилфосфата и 10 % 1,2,3-трис(цианэтоксипропана) на динахроме Н, фр. 0.16-0.20 мм; аналитическую колонку из стекла (2 м x 3, 3 мм) с полифенилхиноксалином, фр. 0.25-0.40 мм; реактор для конверсии метанола в формальдегид – трубку из кварцевого стекла, внутрь которой впаяна спираль из нихрома марки Х20Н80 [44]; набор индивидуальных веществ: метанол, фенол, крезол, бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол (х.ч.); клей силикатный; алюминиевую фольгу.

Устройство для введения проб органических веществ, сконцентрированных на сорбенте, в насадочную аналитическую колонку методом термической десорбции. Устройство [9, 42] монтировали на газовом хроматографе; оно содержит два регулятора расхода в канале газа-носителя газового хроматографа и кран-переключатель потока. Устройство исключает размывание и сорбцию на силиконовой мембране испарителя газового хроматографа определяемых органических веществ.

Динамический метод создания в потоке азота градуировочных смесей летучих веществ при газохроматографическом анализе. В [45] впервые разработан метод градуировки, основанный на диффузии газа органических и неорганических соединений через ампулу, изготовленную из фторированного сополимера этилена и пропилена (ФЭП-тефлон). Скорость диффузии веществ из проницаемой

ампулы описывается законом Фика и зависит от температуры; ампулу необходимо термостатировать в течение всего процесса градуировки с точностью $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, поскольку изменение температуры на 1°C приводит к изменению скорости диффузии почти на 10%. Градуировку ампулы осуществляют по потере ее массы в течение достаточно длительного периода работы.

Учитывая, что скорость диффузии градуируемых веществ через стенки полимерных ампул остается постоянной в течение всего времени работы диффузионных ампул, этот способ является наилучшим из всех разработанных до сих пор динамических способов приготовления градуировочных смесей органических и неорганических веществ [45].

Динамический метод создания в потоке азота градуировочных смесей фенола и крезола [42]. Для этого использовали ампулы из фторопласта Ф-4МБ (13 x 1.5 см) [43]. В ампулы вводят фенол и м-крезол, запаивают и помещают в стеклянную ячейку, через которую при температуре 60°C подают от регулятора расхода поток азота со скоростью 10 см³/мин.

Динамический метод создания в потоке азота градуировочных смесей метанола и формальдегида [44]. На первом этапе создают градуировочную смесь метанола с помощью ампулы из фторопласта Ф-4МБ (13 x 1.5 см) в потоке азота. Ампулу с метанолом запаивают и помещают в стеклянную ячейку при 67°C и через нее подают от регулятора расхода азот со скоростью 5-20 см³/мин. На втором этапе поток азота, содержащий метанол, направляют в реактор с катализатором, содержащим 20% хрома и 80% никеля, и при температуре 550°C метанол на 100% конвертируется в формальдегид без образования побочных органических соединений.

Динамический метод создания в потоке азота градуировочных смесей бензола, толуола, этилбензола, кумола, псев

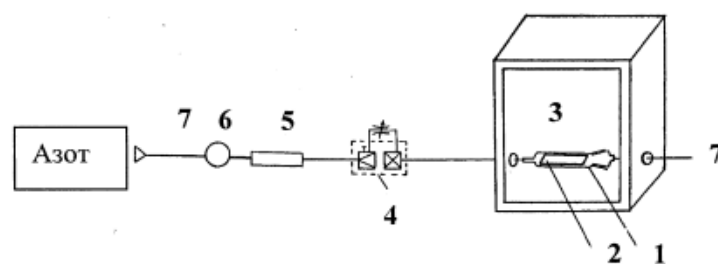


Рис. 1. Установка для моделирования условий эксплуатации композиционных строительных и полимерных материалов.

1 – камера из стекла объёмом: 200-1000 см³ и 3000 см³; 2 – исследуемый образец материала; 3 – термостат; 4 – регулятор расхода; 5 – фильтр; 6 – клапан; 7 – трубка из нержавеющей стали диаметром 2 мм

Fig. 1. Installation for modeling the operating conditions of composite building and polymer materials

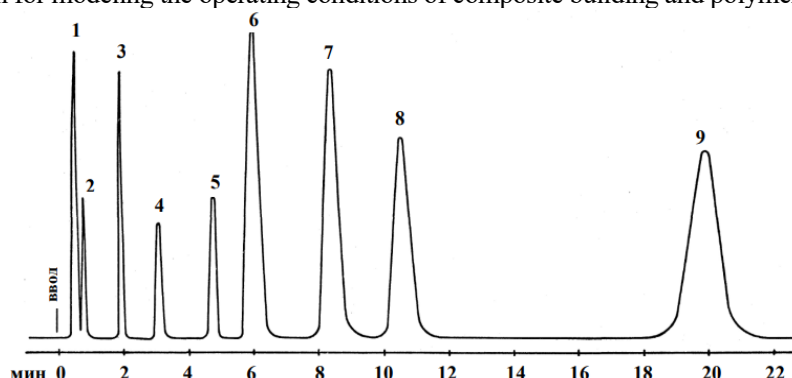


Рис. 2. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из поливинилхлоридного линолеума, при десорбции с ПНБИ-1.

Колонка из стекла (2 м x 4 мм) с 5 % трикрезилфосфата и 10 % 1, 2, 3-трис (цианэтоксипропана) на динахроме Н, фр. 0.16-0.20 мм. Температура: колонки 90 °С, испарителя 130 °С, ПИД 150 °С, десорбции 220 °С; время десорбции 10 мин. Объёмная скорость газа-носителя азота через патрон-концентратор 27 см³/мин, через канал испарителя 3 см³/мин, исключает объём между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя. Скорость диаграммной ленты 1 см/мин, шкала измерения на ИМТ-05 50 x 10⁻¹²А. 1 – гексен, 2 – винилхлорид, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – этилбензол, 6 – кумол, 7 – мезитилен, 8 – псевдокумол, 9 – циклогексанон.

Fig. 2. Chromatogram of volatile substances released from polyvinyl chloride linoleum upon desorption with PNBI-1.

докумола. Для этого использовали ампулы из фторопласта Ф-4МБ [43] (8 x 1 см), содержащие бензол, толуол, этилбензол, кумол и псевдокумол. Ампулы запаивали и помещали в стеклянные ячейки при температуре 60 °С и через них от регулятора расхода подавали поток азота при расходе 10 см³/мин.

Санитарно-химическую оценку ПСМ и КСМ проводят в моделированных условиях эксплуатации в соответствии с МУК [46] с использованием установки на рис. 1. Концентрирование микропримесей летучих веществ, выделяющихся из ПСМ и КСМ в моделированных условиях экс-

плуатации осуществляют путем прокачивания через патрон-концентратор с исследуемыми полимерными сорбентами ПНБИ-1-4 необходимого количества парогазовой смеси, содержащей примеси летучих органических веществ.

На хроматограммах 2-7 приведены результаты анализа различных смесей веществ: На рис. 2 – хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из поливинилхлоридного линолеума, при десорбции с ПНБИ-1; на рис. 3 – хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из стеклопластика ЛБС-1 на основе фенолоформальдегидной смолы, при десорбции с

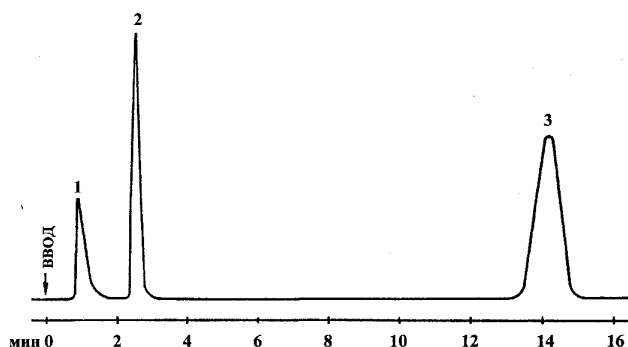


Рис. 3. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из стеклопластика ЛБС-1 на основе фенолоформальдегидной смолы, при десорбции с ПНБИ-3.

Колонка из стекла (2 м x 3 мм) с полифенилхиноксалином, фр. 0.25-0.40 мм. Температура: колонки при программировании от 130 до 230 °С со скоростью 15°/мин, испарителя 230 °С, детектора - катарометра 230 °С, десорбции 200 °С; время десорбции 10 мин. Объёмная скорость газа-носителя азота через патрон-концентратор 27 см³/мин, через канал испарителя 3 см³/мин, исключает объём между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя. Скорость диаграммной ленты 1 см/мин, шкала измерения 2 x 10⁻¹¹/16 А. 1 – формальдегид, 2 – метиловый спирт, 3 - фенол.

Fig. 3. Chromatogram of volatile substances released from fibreglass LBS-1 based on phenol-formaldehyde resin during desorption with PNBI-3.

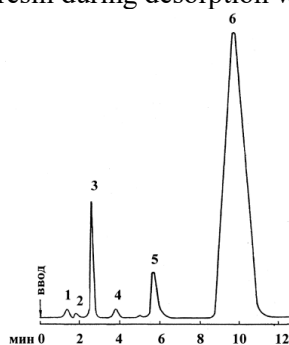


Рис. 4. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из мастичных покрытий полов, при десорбции с ПНБИ-1.

Колонка из стекла (2 м x 4 мм) с 5 % трикрезилфосфата и 10 % 1, 2, 3-трис (цианэтоксипропана) на динахроме Н, фр. 0.16-0.20 мм. Температура: колонки 110 °С, испарителя 130 °С, ПИД 150 °С, десорбции 240 °С; время десорбции 10 мин. Объёмная скорость газа-носителя азота через патрон-концентратор 27 см³/мин, через канал испарителя 3 см³/мин, что обеспечивает поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя. Скорость диаграммной ленты 1 см/мин, шкала измерения 50 x 10⁻¹² А.

1 – гексен, 2 – не идентифицирован, 3 – бензол, 4 - толуол, 5 – этилбензол, 6 – стирол.

Fig. 4. Chromatogram of volatile substances released from mastic coatings of floors during desorption with PNBI-1.

ПНБИ-3; на рис. 4 – хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из мастичных покрытий полов, при десорбции с ПНБИ-1; на рис. 5 – хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из полистирольной плитки, при десорбции с ПНБИ-2; на рис. 6 а – хроматограмма примеси воды в этиловом спирте для хроматографии; на рис. 6 б – хроматограмма примеси воды в этиловом спирте ректификате; на рис. 7 – хроматограмма воздуха, СО и СО₂

Санитарно-химическая оценка поливинилхлоридного линолеума. Образец поливинилхлоридного линолеума площадью 12 см² с тыльной стороны и боков изолируют алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея и помещают в камеру из борсиликатного стекла объемом 3000 см³, что соответствует реальной насыщенности – 0.4 м²/м³ и моделируют условия эксплуатации при температуре 20°С, газообмене 0.5 объема/ч азотом особой чистоты с объёмной скоростью

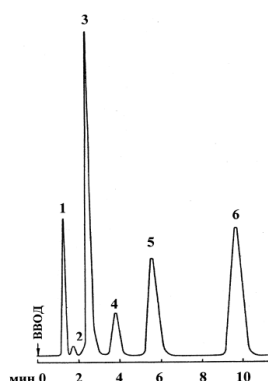


Рис. 5. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из полистирольной плитки, при десорбции с ПНБИ-2.

Колонка из стекла (2 м x 4 мм) с 5% трикрезилфосфата и 10 % 1, 2, 3-трис (цианэтоксипропана) на динахrome H, фр. 0.16-0.20 мм. Температура: колонки 110°C, испарителя 130°C, ПИД 150°C, десорбции 240°C; время десорбции 10 мин. Объемная скорость газа-носителя азота через патрон-концентратор 27 см³/мин, через канал испарителя 3 см³/мин, что обеспечивает поддув между иглой патрона-концентратора и мембраной испарителя. Скорость диаграммной ленты 1 см/мин, шкала измерения 50 x 10⁻¹² А. 1 – гептен, 2 – не идентифицирован, 3 – бензол, 4 – толуол, 5 – этилбензол, 6 – стирол.

Fig. 5. Chromatogram of volatile substances released from polystyrene tiles during desorption with PNBI-2.

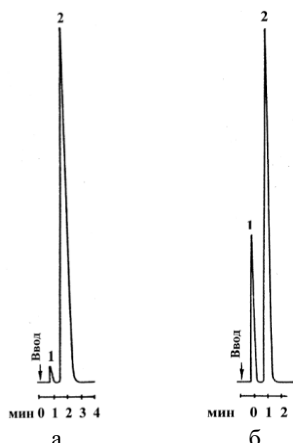


Рис. 6. Хроматограмма примеси воды 1 в этаноле 2 для хроматографии (а) и ректификации (б).

Колонка из нержавеющей стали (1 м x 3 мм) с ПНБИ-2, фр. 0.10-0.25 мм. Температура: колонки 210 °С, испарителя 250 °С, детектора – катарометра 250 °С. Объемная скорость газа-носителя гелия 30 см³/мин. Скорость диаграммной ленты 1 см/мин. 1 – вода, 2 – этанол.

Fig. 6. Chromatogram of water impurity 1 in ethanol 2 for chromatography (a) and rectification (б).

25 см³/мин. По истечении 3 суток кондиционирования линолеума к выходу камеры с исследуемым образцом линолеума присоединяют патрон-концентратор

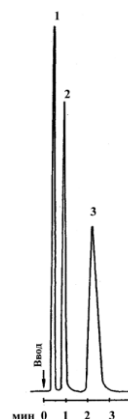


Рис. 7. Хроматограмма смеси: воздух 1, CO 2, CO₂ 3

Колонка из нержавеющей стали (1 м x 3 мм) с ПНБИ-2, фр. 0.10-0.25 мм. Температура: колонки 61 °С, испарителя 250 °С, детектора – катарометра 250 °С. Объемная скорость газа-носителя гелия 30 см³/мин. Скорость диаграммной ленты 1 см/мин. 1 – воздух, 2 – CO, 3 – CO₂.

Fig. 7. Chromatogram of the mixture: air 1, CO 2, CO₂ 3

с ПНБИ-1 и прокачивают 1000 см³ парогазовой смеси. По окончании концентрирования проводят десорбцию микропримесей органических соединений. На рис.

Таблица 1. Физические свойства полимерных сорбентов полинафтаиленбензимидазолов 1ПНБИ-1-4

Table 1. Physical properties of polymer sorbents of polynaphthalenebenzimidazoles 1PNBI-1-4

Сорбент	Удельная поверхность ² , м ² /г	Насыпная масса, г/см ³	Температурный предел использования, °С
ПНБИ-1	20	0.37*	480
ПНБИ-2	25	0.30	480
ПНБИ-3	30	0.32	500
ПНБИ-4	30	0.35	500

2 приведена хроматограмма летучих органических веществ, выделяющихся из поливинилхлоридного линолеума, при десорбции с ПНБИ-1 и указаны условия проведения анализа.

Санитарно-химическая оценка стеклопластика на основе фенолформальдегидной смолы. Образец стеклопластика ЛБС-1 площадью 12 см² с тыльной стороны и боков изолируют алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея, помещают в камеру из борсиликатного стекла объемом 1000 см³ для моделирования условий эксплуатации при температуре 40°С и создают газообмен 0.5 объема/ч азотом особой чистоты с объёмной скоростью 8.3 см³/мин. По истечении 3 суток к выходу камеры с исследуемым стеклопластиком присоединяют патрон-концентратор с ПНБИ-3 и при комнатной температуре прокачивают 1000 см³ парогазовой смеси со скоростью 8.3 см³/мин. По окончании концентрирования проводят десорбцию сконцентрированных примесей органических соединений. На рис. 3 приведена хроматограмма летучих органических веществ, выделяющихся из стеклопластика ЛБС-1, при десорбции с ПНБИ-3. Ниже приведены условия анализа.

Санитарно-химическая оценка полимерных материалов – мастичных покрытий полов на основе полистирольных латексов и полистирольной плитки. Санитарно-химическую оценку мастичных покрытий полов на основе полистирольных латексов и полистирольной плитки проводят аналогично оценке линолеума. На

рис. 4 и 5 приведены хроматограммы летучих веществ, выделяющихся из мастичных покрытий полов на основе полистирольных латексов и полистирольной плитки, при десорбции с ПНБИ-1 и ПНБИ-2.

Обсуждение результатов

Исследуемые термостойкие ППС полинафтаиленбензимидазолы (ПНБИ-1-4) предложены в качестве сорбентов для газовой хроматографии для разделения органических и неорганических соединений и концентрирования микропримесей летучих органических соединений при проведении санитарно-химической оценки ПСМ на основе поливинилхлорида, полистирола и КСМ на основе фенолоформальдегидной смолы в моделированных условиях эксплуатации в камере из стекла. Физические свойства ПНБИ-1-4 приведены в табл. 1.

Высокая термостойкость ППС ПНБИ расширяет область их применения в газовой хроматографии. ПНБИ-1-4 относятся к макропористым сорбентам. Вода элюирует на них узким симметричным пиком, что позволяет использовать эти сорбенты для определения примесей воды в различных смесях (рис. 6 а-б).

Следует отметить также полезное свойство исследованных сорбентов – способность разделять воздух, СО и СО₂ (рис. 7).

В табл. 2 представлены коэффициенты селективности изомерных, циклических и непредельных соединений на ПНБИ-1, полисорбимиде-1 и тенаксе GC.

Таблица 2. Коэффициенты селективности изомерных, циклических и непредельных соединений $K = \frac{t^1_R}{t^2_R}$

Table 2. Selectivity coefficients of isomeric, cyclic and unsaturated compounds $K = \frac{t^1_R}{t^2_R}$

Сорбаты	ПНБИ-1	Полисорбимид-1	Тенакс GC
Октан	52.9	-	-
Изооктан			
Бутанол	4,43	1.33	1.20
Изобутанол			
Трет.бутанол	14.2	1.96	1.86
Бутанол	62.7	2.62	2.21
Трет.бутанол			
Амиловый спирт	22.6	-	-
Изоамиловый спирт			
Н-гексан	19.1	1.15	0.58
Циклогексан			
Н-гексан	8.7	1.25	0.70
Метилциклопентан			
Бензол	80.5	3.40	1.50
Циклогексан			
Циклогексен	13.2	2.15	1.38
Циклогексан			
Пентен-2	2.54	1.30	1.10
Н-пентан			
Пентадиен-1,3	4.30	1.80	1.40
Н-пентан			
Гептен-3	1.84	1.30	1.10
Н-гептан			

ПНБИ-1 характеризуется повышенной селективностью к разделению, изомерных, циклических и линейных соединений, ненасыщенных и насыщенных соединений с равным числом атомов углерода в молекуле (табл. 2). В табл. 2 приведены коэффициенты селективности изомерных, циклических и непредельных соединений на ПНБИ-1, т.е. сополимере диангидрида 1,4,5,8-нафтаилентетракарбоновой кислоты и 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида. Из данных табл. 2 следует, что селективность сорбента к разделению пар изомерных или циклических соединений в 3-17 раз выше селективности сорбента тенакса GC, а селективность сорбента к разделению пар ненасыщенных и насыщенных соединений в 2-25 раз выше селективности сорбента тенакса и

сорбента, полисорбимида-1. Коэффициенты селективности для сорбентов определяли при оптимальных температурах их использования, то есть для тенакса GC и полисорбимида-1 при 150°C для ПНБИ-1 при 210°C.

Более раннее элюирование циклических соединений по сравнению с соединениями нормального строения отличает исследованные сорбенты от большинства известных сорбентов и позволяет определять примеси циклических соединений в соединениях нормального строения.

В табл. 3 представлены удельные объемы удерживания (V_g) сорбатов на ППС полинафтаиленбензимидазолах (ПНБИ-1-4) и тенаксе GC при температуре 20°C.

Из табл. 3 следует, что исследуемые в качестве сорбентов для концентрирова

Таблица 3. Удельные объемы удерживания (V_g) сорбатов при температуре 20°C, при которой проводят концентрирование на полинафтаиленбензимидазолах (ПНБИ-1-4) и тенаксе GC
Table 3. Specific retention volumes (V_g) of sorbates at a temperature of 20°C, at which concentration is carried out on polynaphthalenebenzimidazoles (PNBI-1-4) and tenax GC

Сорбаты	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	¹ Тенакс GC	ПНБИ-1	ПНБИ-2	ПНБИ-3	ПНБИ-4
Углекислый газ	-56.6	7.2	342	294.2	277.02	420.6
Аммиак	-33.5	13.16	379.2	365.2	360.5	402.3
Формальдегид	-19.0	45.71	794.3	736.4	742.1	780.8
Винилхлорид	-13.9	267.5	16894.7	16100	16600	17200
Дивинил	-4.47	1121.9	75918.3	77620	77640	78140
Гексен-1	+63.5	5388.0	33409.1	37602	37051	38000
Хлористый метилен	41.6	3612.02	$1664.79 \cdot 10^2$	$1431.72 \cdot 10^2$	$1348.5 \cdot 10^2$	$1942.3 \cdot 10^2$
Метанол	+64.6	230.8	25636.6	25130	25520	26700
Бензол	+80.1	342768	$9299.1 \cdot 10^3$	$9153 \cdot 10^3$	$9220 \cdot 10^3$	$9434 \cdot 10^3$
Дихлорэтан	+83.7	42220.2	$3538.8 \cdot 10^3$	$3043.4 \cdot 10^3$	$2866.5 \cdot 10^3$	$3671.5 \cdot 10^3$
Толуол	+110.6	90032.6	$79465.7 \cdot 10^3$	$79231 \cdot 10^5$	$78952 \cdot 10^3$	$83129 \cdot 10^3$
Этилбензол	+136.15	$238.02 \cdot 10^4$	$11898.9 \cdot 10^5$	$11632 \cdot 10^5$	$11492 \cdot 10^5$	$12342 \cdot 10^5$
Стирол	+145.2	$196.97 \cdot 10^4$	$45007 \cdot 10^5$	$44821 \cdot 10^5$	$43156 \cdot 10^5$	$45178 \cdot 10^5$
Фенол	+182.0	$219.87 \cdot 10^4$	$396023 \cdot 10^5$	$392503 \cdot 10^5$	$378237 \cdot 10^5$	$421643 \cdot 10^5$

¹Термостойкий полимерный сорбент тенакс GC на основе оксида 2,6-дифенилфенилена, удельная поверхность 18.6 м²/г, средний диаметр пор 1400 Å, насыпная масса 0.23 г/см³, температурный предел использования 400°C [2].

ния термостойкие ППС полинафтаиленбензимидазолы (ПНБИ-1, ПНБИ-2, ПНБИ-4, ПНБИ-4) имеют преимущества перед ранее используемым для концентрирования сорбентом тенаксом GC, так как удельные объемы удерживания на них в 16-76 раз больше, чем на тенаксе GC, что позволяет использовать сорбенты ПНБИ-1-4 для эффективного концентрирования микропримесей летучих органических соединений, выделяющихся из ПСМ и КСМ на основе поливинилхлорида, полистирола и фенолоформальдегидной смолы в натуральных и моделированных условиях эксплуатации в соответствии с МУК [46] на уровне ПДК химических веществ в воздухе жилых помещений.

Впервые показано (хроматограмма на рис. 6), что при концентрировании микропримесей летучих органических веществ, выделяющихся в моделированных условиях эксплуатации из стеклопла-

стика ЛБС-1 на основе фенолоформальдегидной смолы при температуре 40 °С, в патроне-концентраторе из нержавеющей стали с ПНБИ-3 и при введении сконцентрированной пробы методом термической десорбции с помощью устройства [42] в аналитическую колонку с ПФХ при программировании температуры колонки от 130 до 230°C со скоростью 15°/мин детектируются катарометром формальдегид, метанол и фенол. Хроматограмма на рис. 6 показывает полное разделение микропримесей формальдегида, метанола и фенола, выделяющихся из стеклопластика, при этом сконцентрированные микропримеси формальдегида и фенола из газовой среды на термостойком ППС ПНБИ-3 не вступают в химическое взаимодействие. Это сокращает время газохроматографического анализа в 2-3 раза по сравнению с отдельным концентрированием в патронах-концентраторах на полихром-3 фенола, а на полифенилхиноксалине формальдегида и

метанола. Разработанное устройство для ввода проб микропримесей органических веществ, сконцентрированных на исследуемом сорбенте ПНБИ-3, в насадочную аналитическую колонку методом термической десорбции [42] исключает сорбцию формальдегида, метанола и фенола на силиконовой мембране испарителя газового хроматографа.

Применение разработанного устройства [42] в многофункциональном газовом хроматографе [41] и сорбента ПНБИ-3 для концентрирования из диффузионных ячеек микропримесей фенола и м-крезола позволяет оптимизировать температуру десорбции при вводе проб из патрона-концентратора в аналитическую колонку и снизить отн. погрешность измерений фенола до 1.4%, м-крезола до 1.2% ($P=0.95$, $n=7$) при создании линейной скорости газа-носителя в патроне-концентраторе, равной 50% линейной скорости газа-носителя в испарительной камере.

Применение разработанного устройства [42] в многофункциональном газовом хроматографе [41] и сорбентов ПНБИ-1, ПНБИ-3 для концентрирования микропримесей бензола, толуола, этилбензола, кумола, мезитилена и псевдокумола из диффузионных ячеек позволяет оптимизировать температуру десорбции при вводе проб этих микропримесей из патрона-концентратора в аналитическую колонку.

Заключение

Целесообразно использовать термостойкие ППС полинафтаиленбензимидазолы (ПНБИ-1-4) для газохроматографического разделения органических соединений. При этом они характеризуются повышенной селективностью к разделению изомерных, циклических и линейных соединений, ненасыщенных и насыщенных соединений с равным числом атомов углерода в молекуле. Селективность ПНБИ к разделению пар изомерных или циклических соединений в 3-17 раз выше селективности сорбента тенакса

ГС, а селективность ПНБИ к разделению пар ненасыщенных и насыщенных соединений в 2-25 раз выше селективности сорбента тенакса ГС и сорбента полисорбимида-1.

Более раннее элюирование циклических соединений по сравнению с соединениями нормального строения отличает исследуемые ПНБИ сорбенты от большинства известных сорбентов и позволяет определять примеси циклических соединений в соединениях нормального строения.

Вода элюирует на ПНБИ узким симметричным пиком, что позволяет применять эти сорбенты для определения примесей воды в различных смесях. На данных сорбентах наблюдается полное разделение воздуха, СО и СО₂ в газовых смесях.

Разработанные устройства для анализа микропримесей летучих органических и неорганических веществ, сконцентрированных на термостойких ППС, из газовых сред существенно расширяют функциональные возможности базового газового хроматографа и позволяют определять микропримеси веществ на уровне ПДК.

Широкое внедрение разработанного многофункционального газового хроматографа со специальными устройствами для анализа микропримесей летучих веществ, сконцентрированных из газовых сред на термостойких ППС, будет востребован для научных исследований и технологического контроля продукции лесопромышленного и химического комплексов по показателям безопасности.

Термостойкие ППС ПНБИ-1-4 являются перспективными сорбентами для разработки новых методик газохроматографического анализа и концентрирования микропримесей органических веществ, выделяющихся при проведении санитарно-химической оценки в натуральных и моделированных условиях эксплуатации древесных и композиционных материалов, полимерных строительных и композиционных материалов на основе

поливинилхлорида, полистирола, карбамидо-, меламина- и фенолоформальдегидных смол.

Широкое внедрение исследованных термостойких ППС ПНБИ-1-4 в практику позволит существенно сократить время отбора проб, повысить точность количественного определения микропримесей летучих органических веществ при концентрировании примесей из газовых сред и будет содействовать решению экологи-

ческих проблем обитаемой среды человека и способствовать решению задач охраны воздушной среды.

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. Sakodynskiy K. I., Panina L.I. Poristye polimernye sorbenty v gazohromatograficheskom analize. Analiz na polimernykh sorbentah : sb. – М. : NIITEKhIM, 1974:24-65. (In Russ.)

2. Sakodynskiy K.I., Panina L.I. Polimernye sorbenty dlja molekuljarnoj hromatografii. М.: Nauka, 1977, 166 p. (In Russ.)

3. Panina L.I., Sakodynskiy K.I. Poristye polimernye sorbenty dlja gazovoj hromatografii. Reaktivy i osobo chistye vewestva. Obzornaja informacija. М.: NIITEKhIM, 198 p. (In Russ.)

4. Glazunova L.D., Panina L.I., Sakodynskiy K.I. Ispol'zovanie poristykh polimernykh sorbentov dlja koncentrirovaniya mikroprimesej organicheskikh soedinenij iz gazovoj i zhidkikh prob. *Uspehi himii*. 1983; 52(7): 1225-1246. (In Russ.)

5. Koncentrirovanie sledov organicheskikh soedinenij. Problemy analiticheskoy himii, tom 10. Sb. nauch. trudov Instituta geohimii i analiticheskoy himii im. V.I.Vernadskogo pod red. Kuz'mina N.M., М.: Nauka, 1990. 280 p. (In Russ.)

6. Panina L.I. Diss. d-ra him. nauk. Moscow, 1992, 579 p. (In Russ.)

7. Panina L.I., Sakodynskiy K.I. Polimernye sorbenty dlja jekologicheskogo i promyshlennogo monitoringa. *Himicheskaja promyshlennost'*. 1996; 10: 68-74. (In Russ.)

8. Beljakova L.D. Diss. d-ra him. nauk. Moscow, 1997, 231 p. (In Russ.)

9. Khabarov V.B. Diss. kand. him. nauk. Moscow, 1997, 258 p. (In Russ.)

10. Khabarov V.B., Panina L.I., Chumichjova O.A. Polifenilhinoksalin dlja koncentrirovaniya i gazohromatograficheskogo opredelenija nizkomolekuljarnykh organicheskikh soedinenij v poliakrilonitril'nom volokne metodom parofaznogo analiza. *Sorbtionnye i Khromatograficheskie Protssesy*. 2014;14(2): 240-253. (In Russ.)

11. Khabarov V.B., Panina L.I., Burjak A.K., Habarov M.V. Glava 6 «Poristye polimernye sorbenty v hromatografii» pp. 64-164, pp. 265-297 monografii «Biologicheskii aktivnye vewestva (hitozan i ego proizvodnye)» pod redakciej akademika RAN A.Ja. Samujlenko. Krasnodar. 2018, 356 p. (In Russ.)

12. Khabarov V.B., Pronin A.Ja., Samujlenko A.Ja., Burjak A.K., Grin' A.V. Izuchenie metodom HPLC fiziko-himicheskikh harakteristik preparatov hitozana pri ih izgotovlenii i hranenii. *Doklady Rossijskoj akademii s/h nauk*. 2009; 4: 58-60. (In Russ.)

13. Khabarov V.B., Pronin A.Ja., Burjak A.K., Samujlenko A.Ja. Vozmozhnosti molekuljarnogo himicheskogo analiza metodom HPLC pri ispol'zovanii polimernogo sorbenta na osnove vysokosshitogo polidivinilbenzola. *Reports of the Academy of Sciences*, 2009; 427(1): 57-60. (In Russ.)

14. 153. Hollis O. H. Porous polymers used in GC and LC. *Chromatogr. Sci*. 1973; 11: 335-342.

15. Cjurupa M. P. Diss. d-ra him. nauk. Moscow, 1985, 426 p. (In Russ.)

16. Davankov V. A., Tsyurupa M. P. Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials: Synthesis, Properties,



Structure, and Applications. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2011; 56. 648 p.

17. Hollis O.H. Gas Separation on Microporous Polymer. VI International Symposium on Gas Chromatography. Rome, Italy : Inst. Petroleum, 1966: 8-12.

18. Hollis O. H. Separation of gaseous mixtures using porous polyaromatic polymer beads. *Anal. Chem.* 1966; 38: 309-316.

19. Hollis O.H. Water Analysis by Gas Chromatography using Porous Polymer Columns. *J. Gas Chromatogr.* 1966; 4(7):235-239.

20. Patent № 3729457 USA, 1973. Macronet polystyrene structures for ionites and method of producing same. (In Russ.)

21. Cropper F.R., Kaminsky S. Determination of Toxic Organic Compounds in Admixture in the Atmosphere by Gas Chromatography. *Anal. Chem.* 1963; 35(6): 735-743.

22. Novak J., Vasak V., Janak J. Chromatographic Method for the Concentration of Trace Impurities in the Atmosphere and Other Gases. *Anal. Chem.* 1965; 37(6): 661-666.

23. Raymond A., Guiochon G. The Use of Graphitized Carbon Black as a Trapping Material for Organic Compounds in Light Gases Before a Gas Chromatographic Analysis. *J. Chromatog. Sci.* 1975; 13: 173-177.

24. Butles L.D., Burke M.F. Chromatographic Characterization of Porous Polymers for Use as Adsorbents in Sampling Columns. *J. Chromatogr.* 1976; 14: 117-122.

25. Novak J. Kolichestvennyj analiz metodom gazovoj hromatografii. M.: Mir. 1978: 92-99. (In Russ.)

26. Gavrilina L.Ja., Zhejvot V.I., Emel'janov I.D. Opredelenie koeficienta obogawenija pri gazohromatograficheskom koncentrirovanii mikroprimesej. *Izv. SO AN SSSR*. 1982; 7: 97-102. (In Russ.)

27. Khabarov V.B. Sanitarno-himicheskie charakteristiki kompozicionnyh drevesnyh materialov i sinteticheskikh smol po dannym gazovoj hromatografii. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2015; 15(2): 196-215. (In Russ.)

28. Khabarov V.B., Panina L.I. Osobennosti sanitarno-himicheskoj ocenki ognезawiwjonnoj fanery metodom gazovoj

hromatografii. *Derevoobrabatyvajuwaja promyshlennost'*. 2008; 5: 8-11. (In Russ.)

29. Khabarov V.B., Kovba I.T., Panina L.I. Ocenka polimernyh stroitel'nyh materialov dlja zhivotnovodcheskich zdaniy. *Veterinarija*. 2008; 1: 35-40. (In Russ.)

30. Khabarov V.B. Innovacionnyj metod gazovoj hromatografii dlja sanitarno-himicheskoj ocenki teplovoj izoljacji stroitel'nyh konstrukcij. *Kontrol' kachestva produkcii*. 2023; 11: 51-55. (In Russ.)

31. Khabarov V.B., Panina L.I., L'vov A.I. Gazohromatograficheskoe opredelenie formal'degida, metanola, fenola i krezolov v podguznikah metodom parofaznogo analiza. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2018; 18(5): 696-708. (In Russ.)

32. Khabarov V.B., Panina L.I. Innovacionnyj metod gazovoj hromatografii dlja opredelenija sanitarno-himicheskikh harakteristik podguznikov. *Kontrol' kachestva produkcii*. 2024; 4(1): 40-47. (In Russ.)

33. Khabarov V.B. Opredelenie udel'nyh vybrosov organicheskikh vewestv pri proizvodstve oboev na osnove polivinilhlorida metodom gazovoj hromatografii. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tehnologii 21 veka*. 2016; 7-8: 32-39. (In Russ.)

34. Khabarov V.B., Lebedev S.N. Prime-nenie innovacionnogo metoda gazovoj hromatografii dlja sanitarno-himicheskoj ocenki mebel'noj produkcii. *Kontrol' kachestva produkcii*. 2022; 1(1): 46-56. (In Russ.)

35. Khabarov V.B., Panina L.I., Lebedev S.N. O nesootvetstvii dejstvujuwej normativnoj bazy dlja ocenki himicheskoj bezopasnosti kompozicionnyh drevesnyh materialov trebovanijam zakonodatel'noj metrologii. *Kontrol' kachestva produkcii*. 2024; 6(1): 58-64. (In Russ.)

36. Khabarov V.B., Burjak A.K. Patent № 2764302 RF, 2022. (In Russ.)

37. Khabarov V.B., Mal'cev V.V. Author's certificate of the USSR no 1728793, 1992. (In Russ.)

38. Glazunova L.D., Zabel'nikov N.S., Panina L.I., Sakodynskiy K.I., Khabarov V.B. Author's certificate of the USSR no 993724 SSSR, 1982. (In Russ.)

39. Khabarov V.B., Panina L.I. Novye termostojkie poristye polimernye sorbenty – polinaftailenbenzimidazoly dlya gazohromatograficheskogo razdeleniya i koncentrirovaniya letuchih veshchestv // Sbornik tezisov XXII I Mendeleevskogo s"ezda po obshchej i prikladnoj himii, 7-12 oktyabrya, 2024, tom 4, s. 51. XXII Mendeleevskij s"ezd po obshchej i prikladnoj himii, 7-12 oktyabrya, 2024, Federal'naya territoriya «Sirius», Rossiya. Sbornik tezisov dokladov v 7 tomah. Tom 4. — M.: ООО «Admiral Print», 2024. — 324 p.

40. Alentiev A.Yu., Syrtsova D.A., Nikiforov R.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Skupov K.M., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I. Polynaphthoylenebenzimidazoles as polymer materials for high-temperature membrane gas separation. *Polymer*. 2024; 308: 1-10.

41. Khabarov V.B., L'vov A.I., Panina L.I. Mnogofunktional'nyj gazovyj hromatograf dlya analiza mikroprimesej letuchih veshchestv iz gazovyh sred. Trudy II Mezhdunarodnoj konferencii «Sovremennye tekhnologii nauchnogo priborostroeniya i informacionno-izmeritel'nyh sistem», 21-25. (In Russ.)

42. Khabarov V.B. Novoe ustrojstvo dlja vvoda prob organicheskikh vewestv v metode gazovoj hromatografii. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2013; 13(6): 947-958. (In Russ.)

43. Baskin L.Z., Vaulin V.F., Novikov V.A., Kisilyov N.G. Ampuly ftoroplastovye. Tekhnicheskie usloviya 95-766-80. Kirovo-Chepeckij himicheskij kombinat. 1980, 9 p. (In Russ.)

44. Khabarov V.B. Sozdanie dinamicheskim metodom v potoke azota gradirovannyh smesey metanola i formal'degida. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2012; 12(4): 513-522. (In Russ.)

45. Grob R.L. Hromatograficheskij analiz okruzhayushchej sredy. M.: Himiya, 1979: 95-103. (In Russ.)

46. MUK 2.1.2.1829-04 «Sanitarno-gigienicheskaja ocenka polimernyh i polimer-soderzhawih stroitel'nyh materialov i konstrukcij, prednaznachennyh dlja primeneniya v stroitel'stve zhilyh, obwestvennyh i promyshlennyh zdaniy», utverzhdeny Glavnym gos. san. vrachom RF 06.01.2004, vvedeny s 01.05.2004. (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

В.Б. Хабаров – к.х.н., с.н.с. лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, e-mail: Victor.khabarov2013@yandex.ru

Л.И. Панина – д.х.н., профессор, гл. науч. сотр. НИОКО «Биоэкомониторинг», Москва, Россия

V.B. Khabarov – Candidat of Chemistry, senior researcher, laboratory of physico-chemical principles of chromatography and chromatography – mass spectrometry, Institute of Physical chemistry and electrochemistry RAS, Moscow, Russian, e-mail: Victor.khabarov2013@yandex.ru

L.I. Panina – Doctor of Chemical Sciences, Professor, NIOKO «Bioecomonitoring», Moscow, Russian

Статья поступила в редакцию 07.02.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 07.02.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.


ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 533.583.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13051

Кинетические и термодинамические параметры сорбции стероидного сапонины *Tribulus Terrestris* на природном биополимере – хитозане

Наталья Владимировна Мироненко¹, Владимир Федорович Селеменев¹,
Ульяна Сергеевна Ищенко¹, Ирина Викторовна Шкутина²,
Татьяна Анатольевна Крысанова¹, Александр Михайлович Сычев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, natashamir@yandex.ru[✉]

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

Аннотация. На современном фармацевтическом рынке значительную долю занимают лекарственные средства растительного происхождения, в частности, препараты на основе стероидных сапонинов, выделенных из известного лекарственного растения *Tribulus Terrestris* (якорцы стелющиеся). Эти биологически активные соединения находят широкое применение в различных областях, включая медицину для лечения и профилактики широкого спектра заболеваний, фармацевтическую промышленность в качестве компонентов биологически активных добавок к пище (БАД), а также в индустрии косметологии. Одним из перспективных направлений в современной технологии разработки лекарственных препаратов является метод иммобилизации биологически активных молекул в структуру матрицы-носителя с целью формирования так называемых наномицелл, содержащих инкапсулированное действующее вещество. В качестве основы для создания подобных инновационных соединений может быть использован хитозан – биополимер природного происхождения. Хитозан, благодаря своей высокой биосовместимости с тканями организма, способности к биологическому разложению (биodeградации), нетоксичности и наличию катионных свойств, обладает значительным потенциалом в качестве материала-носителя для целенаправленной доставки лекарственных средств в организм. Результаты многочисленных научных исследований указывают на то, что включение лекарственного препарата в структуру носителя обеспечивает защиту активного компонента от деградации под воздействием факторов *in vivo* (внутри организма) и *in vitro* (вне организма), способствует повышению его терапевтической эффективности и сохранению биологической активности на длительный период времени. В работе проведено исследование кинетики сорбции стероидных сапонинов на хитозане. В качестве объекта исследования была выбрана суммарная фракция стероидных сапонинов, экстрагированных из лекарственного растения *Tribulus Terrestris*. В качестве сорбента использовался хитозан, произведенный компанией ООО «Биопрогресс». Кинетические кривые сорбции сапонины на хитозане получали методом ограниченного объема. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонины методом УФ-спектрофотометрии. Установлено, что время наступления равновесия составляет в среднем около 30 минут. В ходе сорбции не наблюдается существенного изменения показателя кислотности (pH) раствора, что позволяет предположить отсутствие значимого ионного взаимодействия с протонированными аминогруппами, входящими в структуру хитозана. Для анализа кинетических параметров процесса сорбции были применены различные математические модели, включая диффузионную модель Бойда-Адамсона, модели кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также уравнение Вебера-Мориса, учитывающее влияние стадии внутренней диффузии на скорость поглощения целевого вещества. Сравнение результатов, полученных с использованием указанных моделей, показало, что кинетика сорбции сапонины на хитозане наиболее адекватно описывается уравнением псевдо-второго порядка, что подтверждается достаточно высокими значениями коэффициентов детерминации (R^2). Кроме того, было проведено исследование влияния температуры на характер изотерм

сорбции. Рассчитаны некоторые равновесные характеристики исследуемого процесса (энергия сорбционного процесса, его энтальпия и энтропия). Установлено, что поглощение сапонина из раствора сопровождается эндотермическим эффектом.

Ключевые слова: сапонин, хитозан, сорбция, кинетические кривые сорбции, модели сорбции, термодинамика сорбции.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2024-2026 годы, проект FZGU-2024-0009.

Для цитирования: Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф., Ищенко У.С., Шкутина И.В., Крысанова Т.А., Сычев А.М. Кинетические и термодинамические параметры сорбции стероидного сапонина *Tribulus Terrestris* на природном биополимере – хитозане // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 425-435. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13051>

Original article

Kinetic and thermodynamic parameters of sorption of steroid saponin *Tribulus Terrestris* on a natural biopolymer – chitosan

Natalya V. Mironenko^{1✉}, Vladimir F. Selemenov¹, Ulyana S. Ishchenko¹,
Irina V. Shkutina², Tatyana A. Krysanova¹, Alexander M. Sychev¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, natashamir@yandex.ru[✉]

²St. Petersburg State Pediatric Medical University, Saint Petersburg, Russian Federation

Abstract. In the modern pharmaceutical market, herbal medicines occupy a significant share, in particular, preparations based on steroid saponins isolated from the well-known medicinal plant *Tribulus Terrestris* (creeping anchors). These biologically active compounds are widely used in various fields, including medicine for the treatment and prevention of a wide range of diseases, the pharmaceutical industry as components of biologically active food additives (dietary supplements), as well as in the cosmetology industry. One of the promising areas in modern drug development technology is the method of immobilization of biologically active molecules in the structure of a carrier matrix in order to form so-called nanomicelles containing an encapsulated active ingredient. Chitosan, a natural biopolymer, can be used as a basis for creating such innovative compounds. Chitosan, due to its high biocompatibility with body tissues, its ability to biodegrade (biodegradability), its non-toxicity, and its cationic properties, has significant potential as a carrier material for targeted drug delivery in the body. Numerous scientific studies have shown that incorporating a drug into a carrier structure protects the active ingredient from degradation under in vivo (within the body) and in vitro (outside the body) conditions, enhancing its therapeutic efficacy and preserving its biological activity for an extended period. The work carried out a study of the kinetics of sorption of steroid saponins on chitosan. The total fraction of steroid saponins extracted from the medicinal plant *Tribulus Terrestris* was chosen as the object of research. Chitosan produced by the company LLC Bioprogress was used as a sorbent. Kinetic curves of sorption of saponin on chitosan were obtained by the limited volume method. Selected aliquots were analyzed for the content of saponin by UV spectrophotometry. It was found that the time of equilibrium is on average about 30 minutes. During the sorption process, there is no significant change in the acidity (pH) of the solution, which suggests that there is no significant ionic interaction with the protonated amino groups in the chitosan structure. Various mathematical models were used to analyze the kinetic parameters of the sorption process, including the Boyd-Adams diffusion model, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equation models, and the Weber-Morris equation, which takes into account the influence of the internal diffusion stage on the absorption rate of the target substance. A comparison of the results obtained using these models showed that the kinetics of saponin sorption on chitosan is most adequately described by a pseudo-second-order equation, which is confirmed by sufficiently high values of the determination coefficients (R^2). In addition, the influence of temperature on the nature of the sorption isotherms was studied. Some equilibrium characteristics of the studied process (the energy of the sorption process, its enthalpy, and entropy) were calculated. It was found that the absorption of saponin from a solution is accompanied by an endothermic effect.

Keywords: saponin, chitosan, sorption, kinetic curves of sorption, sorption models, thermodynamics of sorption.

Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2024-2026, project FZGU-2024-0009.

For citation: Mironenko N.V., Selemenov V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V., Krysanova T.A., Sychev A.M. Kinetic and thermodynamic parameters of sorption of steroid saponin *Tribulus Terrestris* on a natural biopolymer – chitosan. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 425-435. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13051>

Введение

Из всех групп гликозидов в медицинской практике наибольшее распространение получили стероидные сапонины. Ограниченность применения этих соединений обусловлена их высокой гемолитической активностью и сильным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, носа, полости рта [1]. С целью инкапсуляции биологически активных веществ (БАВ) как способа пролонгации терапевтического эффекта и снижения токсических свойств могут быть использованы биополимеры природного происхождения, такие как хитозан, лигнин, целлюлоза и другие [2]. Эти материалы обладают высокой биосовместимостью, способностью к биоразложению и нетоксичны по своей природе. В частности, хитозан, представляющий собой универсальный биополимер из семейства аминоглюкопиранов, является единственным катионным полисахаридом, получаемым из природного сырья. В настоящее время он активно исследуется в качестве перспективного материала для применения в биомедицине и фармацевтике. Уникальная способность хитозана к формированию большого количества водородных связей позволяет ему эффективно связывать широкий спектр органических веществ, растворимых в воде, а эффект «молекулярного сита» и гидрофобные

взаимодействия обеспечивают его взаимодействие с предельными углеводородами и липидами.

Целью работы является исследование кинетики и термодинамики сорбции стероидных сапонинов на хитозане. Полученные результаты могут быть использованы для концентрирования гликозидных веществ на природных сорбентах, дальнейшего исследования закономерностей поглощения тритерпеновых и стероидных сапонинов на сорбентах различной природы, а также для установления механизма взаимодействий в системах с участием веществ подобной структуры.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана суммарная фракция стероидных сапонинов, экстрагированных из растительного сырья – лекарственного растения *Tribulus Terrestris*. Анализ исследуемой фракции методом тонкослойной хроматографии (подвижная фаза: бутанол – уксусная кислота – вода в соотношении 4:1:5, детектирующий реагент – 10% спиртовой раствор фосфорно-молибденовой кислоты) показал, что основным её компонентом является протодиосцин. Также были идентифицированы зоны диосцина и диосгенина (агликона) [3].

Структурные формулы указанных соединений приведены на рис. 1. Физико-

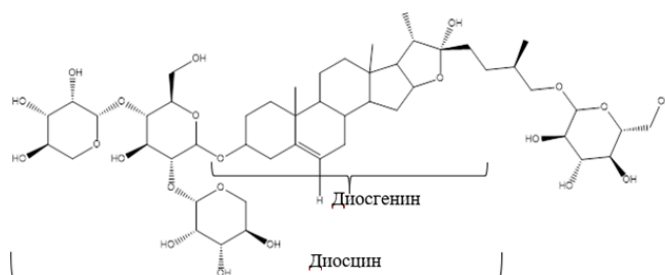


Рис.1. Структурная формула протодиосцина ($C_{49}H_{80}O_{22}$, $M = 1020.51$ г/моль), его структурных фрагментов – диосцина, диосгенина

Fig.1. The structural formula of protodioscine ($C_{49}H_{80}O_{22}$, $M = 1020.51$ g/mol), its structural fragments – dioscin, diosgenin.

Таблица 1. Физико-химические свойства сапонины протодиосцина (*Tribulus Terrestris*)
Table 1. Physico-chemical properties of protodioscine saponin (*Tribulus Terrestris*)

Свойства	Сапонин <i>Tribulus Terrestris</i> (протодиосцин)
Молекулярная масса, г/моль	1020
Плотность, г/см ³	1.015-1.020
Растворимость, мг/см ³	22
pK _a	12.79, 17.43, 20.69, 13.08, 14.97, 14.97, 12.89, 19.15, 13.29, 17.21, 19.34, 17.24, 13.27
pH 0.01% водного раствора	5.1±0.1
Критическая концентрация мицеллообразования, мг/см ³	0.20-0.40

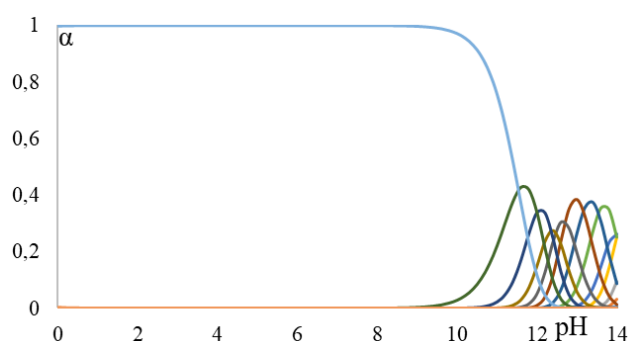


Рис. 2. Диаграмма состояния стероидного сапонины – протодиосцина.
Fig. 2. Diagram of the state of steroid saponin – protodioscine.

химические характеристики основного компонента – протодиосцина, рассчитанные в программе ChemBioOffice3D (версия 20.1.1), приведены в табл. 1. Критическая концентрация мицеллообразования стероидных сапонинов в водном растворе была определена вискозиметрическим методом [4, 5].

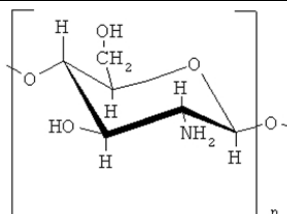
В состав углеводных цепочек протодиосцина входят гидроксильные группы, которые диссоциируют в области pH>9 (расчет диаграммы состояния сапонинов проведен в программе MarvinSketch (версия 23.3)) (рис. 2, табл. 1). В рабочей области значений pH (pH=3-8) протодиосцин существует преимущественно в молекулярной форме.

В качестве сорбента применялся хитозан (производство – ООО «Биопрогресс», г. Санкт-Петербург), основные характеристики которого представлены в табл. 2. Молекула хитозана содержит аминогруппы -NH₂, которые протонируются в кислой среде и приобретают положительный заряд (рис. 3).

Для получения кинетических кривых сорбции сапонины из водного раствора использовался метод ограниченного объема [6]. Навески воздушно-сухого хитозана массой 1.0000±0.0002 г помещались в конические колбы с притертой крышкой, в которые добавляли от 1.00 до 2.00 дм³ раствора сапонины с концентрацией в диапазоне от 0.02 до 0.40 ммоль/дм³. На анализ отбирали раствор через определенные промежутки времени от момента начала опыта. Содержание сапонины в отобранных аликвотах определяли методом УФ-спектрофотометрии при длине волны λ=268 нм на спектрофотометре СФ-1200 [7]. Уравнение градуировочного графика $A = 7.763C - 0.031$, где A – оптическая плотность, C – концентрация сапонины в растворе, мг/см³. Стандартное отклонение для градуировочного графика не превышает значение 0.03, относительная ошибка составила 5.45%, множественный коэффициент детерминации – 0.99.

Таблица 2. Физико-химические характеристики хитозана

Table 2. Physico-chemical characteristics of chitosan

Структурная формула	
Средняя молекулярная масса, кДа	250-300
Удельная поверхность, м ² /г	9
Диаметр пор, нм	10-50
Размер зерна, мкм	100-200
Степень деацетилирования, %	89.6
Влажность, %	8.7

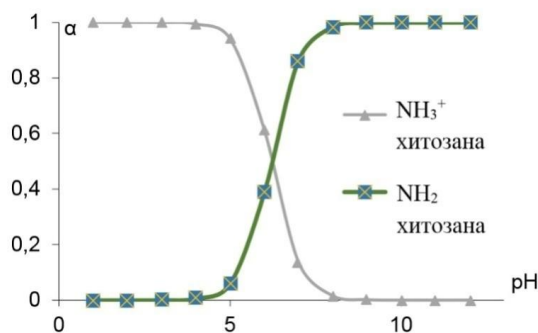


Рис. 3. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм хитозана.

Fig. 3. Diagram of the distribution of the molecular and ionic forms of chitosan

Рабочий диапазон концентраций – 0.01-0.13 мг/см³.

Процесс считался завершенным, если с течением времени содержание вещества в жидкой фазе не изменялось. Уменьшение объема испытуемого раствора составило не более 8.4% по отношению к исходному объему рабочего раствора (1.00-2.00 дм³). Такое изменение объема практически не оказывает влияния на скорость сорбции сапонины.

Сорбционное равновесие в системе «сапонин – хитозан» изучали при температурах 298±2, 344±2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Навески сорбента массой 0.0500±0.0002 г в воздушно-сухом состоянии помещали в конические колбы с притертой крышкой, в которые добавляли растворы сапонины объемом 200 см³ с концентрацией в диапазоне от 0.02 до

14.00 ммоль/дм³. Содержимое колб перемешивали до достижения состояния равновесия в системе. Затем пробы отбирали и анализировали на содержание сапонины спектрофотометрическим методом по методике, описанной выше.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые сорбции сапонины представлены на рисунке 4, из которых видно, что время наступления равновесия (выхода на плато) составляет около 25 минут при сорбции из раствора с концентрацией 2.06·10⁻² ммоль/дм³ и 40 минут – при сорбции из растворов остальных концентраций [8]. Согласно рис. 5 показатель кислотности анализируемых растворов гликозида незначительно возрастает в начальные моменты времени, что может свидетельствовать о протонизации аминогруппы хитозана, а затем

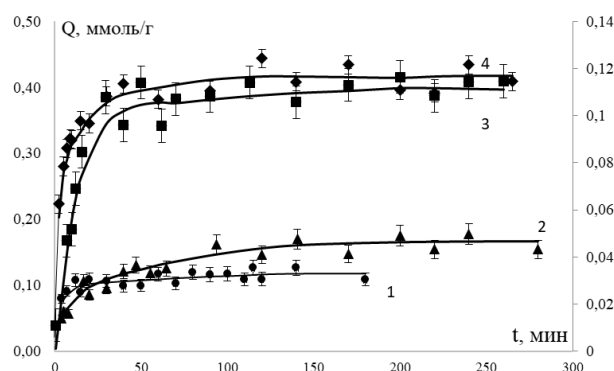


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции сапонины на хитозане из растворов с концентрациями: 1 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³ (правая ось); 2 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³; 3 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³; 4 – $4.05 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³.

Fig. 4. Kinetic curves of saponin sorption on chitosan from solutions with concentrations of: 1 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³ (right axis); 2 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³; 3 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ mmol/dm³; 4 – $4.05 \cdot 10^{-1}$ mmol/dm³.

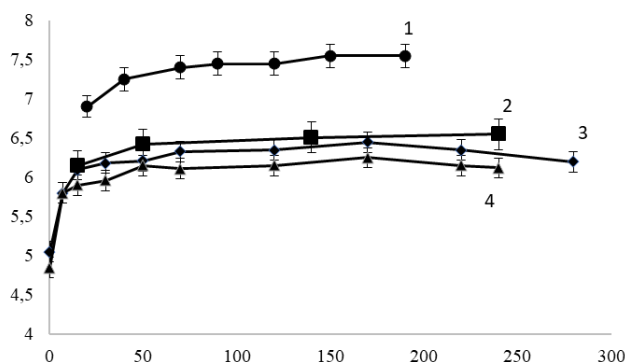


Рис. 5. Изменение pH в ходе сорбции сапонины: 1 – 0 ммоль/дм³ (холостой раствор); 2 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³; 3 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³; 4 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³.

Fig. 5. pH change during saponin sorption: 1 – 0 mmol/dm³ (blank solution); 2 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³; 3 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³; 4 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ mmol/dm³.

остается неизменным. Поскольку исследуемая группа сапонинов является неэлектролитами (рис. 2), можно полагать, что их сорбционное поглощение хитозаном обусловлено, прежде всего, слабыми межмолекулярными взаимодействиями неионной природы [9].

На кинетические параметры сорбционного процесса большее влияние оказывают диффузионные (транспортные) процессы, чем стадия адсорбции. Поэтому наиболее распространенной моделью для их описания является диффузионная модель Бойда-Адамсона [10]. В классическом варианте для расчета коэффициентов внутренней диффузии применяют уравнение Патерсона в модификации Бойда [10]:

$$F_i = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n F_{0i}), \quad (1)$$

где F_i – степень заполнения сорбционной емкости, F_{0i} – безразмерное время или критерий Фурье ($F_{0i} = \frac{\bar{D}\tau_i}{r^2}$), τ_i – время достижения величины F_i , r – радиус гранул сорбента, см, \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии, см²/сек. При расчетах чаще применяют уравнение, соответствующее уравнению (1) [11]:

$$Bt_i = -2F_i Lg(1 - F_i), B = \frac{\pi^2 \bar{D}}{r^2} \quad (2)$$

где t – время, сек, r – радиус частицы, см.

Для установления лимитирующей стадии поглощения проводился графический анализ кинетических кривых сорбции с применением уравнений Бойда-Адамсона. В таблице 3 представлены параметры линейных зависимостей F от \sqrt{t}

Таблица 3. Параметры линейных зависимостей F от \sqrt{t} и $-\ln(1-F)$

Table 3. Parameters of linear dependences F on \sqrt{t} and $-\ln(1-F)$

С, ммоль/дм ³	Зависимость F от \sqrt{t}		Зависимость $-\ln(1-F)$	
	Уравнение прямой	Коэффициент детерминации R^2	Уравнение прямой	Коэффициент детерминации R^2
$2.06 \cdot 10^{-2}$	$y = 0.029x + 0.692$	0.85	$y = 0.008x + 1.519$	0.68
$5.13 \cdot 10^{-2}$	$y = 0.068x + 0.263$	0.94	$y = 0.013x + 0.871$	0.72
$1.07 \cdot 10^{-1}$	$y = 0.119x + 0.079$	0.89	$y = 0.007x + 0.664$	0.82

Таблица 4. Величины коэффициентов внутренней диффузии, рассчитанные по уравнению (3)

Table 4. The values of the internal diffusion coefficients calculated by equation (3)

Концентрация сапонины, ммоль/дм ³	$D_{\text{расч}}, \text{см}^2/\text{с}$
$2.06 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-10}$
$5.13 \cdot 10^{-2}$	$3.04 \cdot 10^{-10}$
$1.07 \cdot 10^{-1}$	$2.80 \cdot 10^{-11}$
$4.05 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-11}$

и $-\ln(1-F)$ относительно концентрации внешнего раствора. Значения коэффициентов детерминации R^2 прямых в координатах F от \sqrt{t} больше коэффициентов детерминации прямых в координатах $-\ln(1-F)$ от t , что свидетельствует о превалировании внутридиффузионного лимитирования сорбционного процесса.

Уравнения (2, 3) обычно используются при расчете коэффициентов диффузии для каждого значения F с высокой точностью при $F=0.05-0.95$, погрешность усреднения по всей кривой при этом не превышает 10-18%:

$$\bar{D} = \frac{-r^2 F \lg(1-F)}{\pi^2 t} \quad (3)$$

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 4. Следует отметить, что порядок получаемых величин ($10^{-10}-10^{-11}$), а также их изменение с концентрацией внешнего раствора сопоставимы с результатами, полученными при сорбции тритерпеновых сапонинов на полимерных синтетических и природных сорбентах [12, 13]. При увеличении концентрации сапонины в растворе пропорционально возрастает его содержание в порах сорбента, и их объем уменьшается. Это приводит к затруднению массопереноса и уменьшению величин коэффициентов диффузии.

В связи со сложностью количественного описания диффузионных процессов

с использованием простых моделей, также целесообразно проанализировать возможности использования широко распространенных моделей, которые описывают процессы массопереноса с помощью формальных уравнений, применяемых в химической кинетике. Для описания подобных взаимодействий могут быть применены модели кинетических уравнений псевдо-первого порядка [14], псевдо-второго порядка [15], а также уравнение Вебера-Мориса [16], учитывающее влияние стадии внутренней диффузии на скорость поглощения вещества. В работах [17,18] для описания кинетических закономерностей адсорбции ионов на различных сорбентах широко используется уравнение Лагергрена для реакций псевдо-первого [14], а также псевдо-второго порядков [15], которые в линейной форме представлены уравнениями (4) и (5), соответственно:

$$\lg(Q_{\infty} - Q) = \lg Q_{\infty} - \frac{Kt}{2.303}, \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{kQ_{\infty}^2} + \frac{1}{Q_{\infty}} t, \quad (5)$$

где Q_{∞} – максимальное значение величины адсорбции, ммоль/г; Q – величина адсорбции (ммоль/г) при времени t (с), K – константа скорости адсорбции, с⁻¹; k – константа скорости адсорбции, г/ммоль·с.

Из зависимостей t/Q - t , представляющих собой прямые линии, могут быть

Таблица 5. Параметры кинетических моделей сорбции сапонина на хитозане
Table 5. Parameters of kinetic models of saponin sorption on chitosan

C, ммоль/дм ³	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Q _∞ экспер, ммоль/г
	K, с ⁻¹	Q _∞ расчет, ммоль/г	k, г/ммоль·с	Q _∞ расчет, ммоль/г	
2.06·10 ⁻²	4.61·10 ⁻⁴	9.68·10 ⁻³	1.22·10 ⁻¹	3.36·10 ⁻²	3.29·10 ⁻²
5.13·10 ⁻²	4.61·10 ⁻⁴	3.54·10 ⁻²	1.94·10 ⁻²	4.98·10 ⁻²	4.63·10 ⁻²
1.07·10 ⁻¹	1.15·10 ⁻³	1.05·10 ⁻¹	1.78·10 ⁻²	1.16·10 ⁻¹	1.13·10 ⁻¹
4.05·10 ⁻¹	4.61·10 ⁻⁴	1.06·10 ⁻¹	1.21·10 ⁻²	4.24·10 ⁻¹	4.18·10 ⁻¹

Таблица 6. Параметры уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков и модифицированной модели Вебера-Мориса
Table 6. Parameters of the pseudo-first, pseudo-second order equations and the modified Weber-Maurice model

C, ммоль/ дм ³	Модель псевдо-пер- вого порядка		Модель псевдо-вто- рого порядка		Модель Вебера-Мориса	
	Уравнение прямой	R ²	Уравнение прямой	R ²	Уравнение прямой	R ²
2.06·10 ⁻²	y = -0.0002x - 2.0138	0.942	y = 29.775x + 7285	0.999	y = 0.0001x + 0.0232	0.829
5.13·10 ⁻²	y = -0.0002x - 1.4515	0.986	y = 20.066x + 20744	0.999	y = 0.0003x + 0.0155	0.885
1.07·10 ⁻¹	y = -0.0005x - 0.9775	0.977	y = 8.641x + 4181	0.999	y = 0.0007x + 0.0462	0.639
4.05·10 ⁻¹	y = -0.0002x - 0.9751	0.857	y = 2.360x + 461	1.00	y = 0.0014x + 0.2785	0.720

определены значения Q_∞ и k. Экспериментальные данные были проанализированы с использованием уравнений (4, 5) реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Результаты представлены в табл. 5.

Был проведен анализ кинетических кривых в рамках модели Вебера – Мориса [16], устанавливающей влияние стадии внутренней диффузии на скорость поглощения вещества:

$$Q_{\infty} = k_{id} \cdot \sqrt{t} + c \quad (6)$$

где k_{id} – константа скорости внутренней диффузии, ммоль/г·с^{0.5}, c – параметр, характеризующий влияние пограничного слоя на скорость сорбции. Параметры уравнений псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модифицированной модели Вебера-Мориса представлены в таблице 6.

Сравнение результатов, полученных при использовании различных уравнений

для описания кинетики сорбции сапонина в исследуемых системах, показывает, что наиболее точное описание кинетики сорбции сапонина на хитозане в координатах t/Q – t достигается с использованием уравнения (5), что подтверждается достаточно высокими значениями коэффициентов детерминации R² (табл. 6). Сравнение экспериментальных значений со значениями Q_∞, рассчитанными с использованием моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, свидетельствует о том, что во всех случаях модель псевдо-второго порядка обеспечивает лучшее соответствие с экспериментальными результатами.

Анализ полученных результатов показывает, что для описания сорбции сапонинов на хитозане применимы модели Бойда-Адамсона и кинетики псевдо-второго порядка с некоторым предпочтением модели псевдо-второго порядка, что

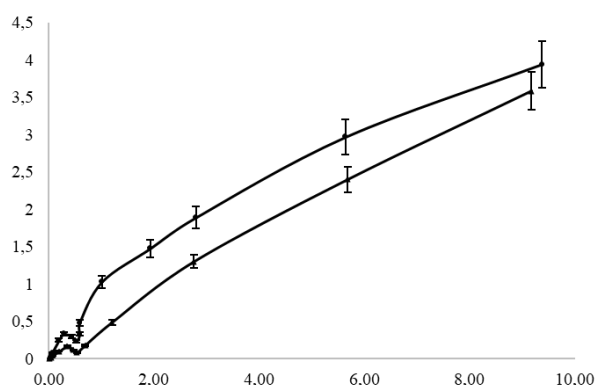


Рис. 6. Изотермы сорбции сапони́на на хитозане при температурах: 1– 298 К, 2– 344 К
Fig. 6. Isotherms of saponin sorption on chitosan at temperatures: 1– 298 K, 2– 344 K

Таблица 7. Термодинамические характеристики сорбции в системе «водный раствор сапони́на – хитозан»

Table 7. Thermodynamic characteristics of sorption in the "saponin – chitosan aqueous solution" system

ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$T \cdot \Delta S$, кДж/моль
-25.5	-10.6	14.9

может указывать на то, что в общую скорость процесса вносит вклад как внутренняя диффузия, так и стадия химического взаимодействия сапони́нов с поверхностью хитозана за счет гидрофобных и водородных связей с образованием ассоциатов.

На рис 6. представлены изотермы сорбции сапони́на *Tribulus Terrestris* на хитозане при 298 и 344 К. На изотермах наблюдаются локальные минимумы, свидетельствующие о преобладании процесса ассоциации в растворе над сорбцией на поверхности сорбента. Как видно из рисунка, с увеличением температуры сорбционный параметр уменьшается с сохранением местоположения минимумов. Таким образом, при повышении температуры преобладающим процессом является ассоциация молекул сапони́на в растворе [19].

По полученным данным проведен расчет кажущейся энергии сорбции сапони́на, энтальпии и энтропии сорбционного процесса [20]:

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_{L2}}{K_{L1}} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (9)$$

где K_{L1} и K_{L2} – константы сорбционного равновесия при температурах системы T_1 и T_2 соответственно, К; $R=8.31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная. Полученные термодинамические характеристики сорбции сапони́на на хитозане представлены в табл. 7. Сорбция сапони́на хитозаном сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, свидетельствующим о самопроизвольности процесса. Рассчитанное значение величины ΔG подтверждает физический характер адсорбции ($-\Delta G = 4-20$ кДж/моль), когда слабо адсорбирующиеся молекулы воды вытесняются из адсорбционного слоя сильно адсорбирующимися молекулами ПАВ, а неполярные части молекул сапони́на взаимодействуют с поверхностью хитозана. Наблюдается возрастание энтропии, и вклад энтропийного фактора определяет свободную энергию процесса. Поглощение сапони́на приводит к нарушению упорядоченности системы за счет разрушения водородных связей, образуемых гидроксильными группами в структуре хитозана с молекулами растворителя, также разрушением гидратной

оболочки молекулы сапонины при вхождении в поры сорбента.

Заключение

В работе рассмотрена кинетика сорбции стероидных сапонинов хитозаном. Выполнены расчеты кинетических параметров с использованием диффузионной модели Бойда-Адамсона, моделей кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также уравнения Вебера-Мориса. Установлено, что кинетика сорбции лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка. Показано, что при увеличении темпера-

туры сорбционный параметр уменьшается. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции. Сорбция сапонины хитозаном сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, свидетельствующим о самопроизвольности процесса. Рассчитанное значение величины ΔG подтверждает физический характер адсорбции.

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. Roner M., Sprayberry J., Spinks M., Dhanji S. Antiviral activity obtained from aqueous extracts of the Chilean soapbark tree (*Quillaja saponaria* Molina). *Journal of General Virology*. 2007;88: 275-285. <https://doi.org/10.1099/vir.0.82321-0>
2. Kuznecov V.A. Slivkin A.I., Lapenko V.L., Bolgov A.A. Hitozan i dezoksikrahmal v kachestve polimernykh matric dlja immobilizatsii biologicheskii aktivnykh komponentov. *Vestnik MITHT*. 2009; 3: 97-102. (In Russ.)
3. Tomova M., Panova D. Steroid saponin. Isolation of diosgenin from *Tribulus Terrestris* L. *Journal of Farmatsiya*. 1965; 15: 211-214. (In Russ.)
4. Shestakov A.C. Vysokomolekuljarnye soedineniya. Uchebno-metodicheskoe posobie dlja vuzov. Voronezh: Izd-vo Voronezhskogo universiteta, 2015, 35 p. (In Russ.)
5. Verezhnikov V.N., Germash I.I., Krysin M.Ju. Kolloidnaja himija poverhnostno-aktivnykh veshchestv. SPb.: Iz-vo «Lan», 2015, 304 p. (In Russ.)
6. Selemenev V.F., Slavinskaja G.V., Hohlov V.Ju., Chikin G.A. Praktikum po ionnomu obmenu. Voronezh: Izd-vo Voronezhskogo universiteta, 1999, 173 p. (In Russ.)
7. Karpov S.I., Butyrskaja E.V., Belanova N.A., Selemenev V.F., Shaposhnikov V.A. Spektroskopicheskie metody analiza.

Metodicheskoe posobie. Voronezh: Izd-vo Voronezhskogo universiteta, 2019, 50 p. (In Russ.)

8. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. Kineticheskie i ravnovesnye harakteristiki sorbcii saponina *Quillaja Saponaria* Molina na hitozane. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2016; 90(12): 1870-1875. <https://doi.org/10.7868/S0044453716120219> (In Russ.)

9. Mironenko N.V., Selemenev V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V. Ravnovesie sorbcii steroidnykh saponinov *Tribulus Terrestris* na prirodnom polimernom sorbente – hitozane. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy*. 2023; 23(4): 667-680. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11573> (In Russ.)

10. Lejkin Ju.A. Kinetika sorbcii anionnykh kompleksov rtuti (II) na ionitah AV-17 i ANKS. *Zhurnal Fizicheskoy himii*. 1997; 71(2): 321. (In Russ.)

11. Znamenskij Ju.P. Approksimirujushchee vyrazhenie dlja resheniya uravneniya diffuzii v shar. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 1993; 67(9): 1924. (In Russ.)

12. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Mihina I.A., Selemenev V.F. Kinetika sorbcii saponina i oleanolovoy kisloty na anionite AV-17-2P. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssesy*. 2008; 8(3): 513-520. (In Russ.)



13. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. Kinetika sorbcii triterpenovogo saponina sverhshshitym polistirolom. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2013; 87(3): 387-390. <https://doi.org/10.7868/S0044453713030187> (In Russ.)
14. Lagergren S., Sven K. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Vetenskapsakad Handlingar*. 1898; 24(4): 1-39.
15. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem*. 1999; 34: 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
16. Weber J.G., Asce J.M., Morris J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*. 1963; 89: 31-59.
17. Sveshnikova D.A., Kunzhueva K.G., Ataev D.R. Sorbcija ionov rubidija iz vodnyh rastvorov aktivirovannymi ugljami. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2012; 12(3): 270-279. (In Russ.)
18. Sveshnikova D.A., Hamizov R.H., Ataev M.B., Amirov A.M., Rabadanov K.Sh., Ramazanov A.Sh. Issledovanie zakononostej jelektrosorbcii ionov cezija aktivirovannym uglom DAK. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2016; 16(3): 270-280. (In Russ.)
19. Lisitsyna S.A., Khohlova O.N., Khohlov V.Yu. Vlijanie temperatury na neobmennuju sorbciju aromatcheskih aminokislot anionoobmennikom AV-17-8. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2023; 23(4): 681-690. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11575> (In Russ.)
20. Sushkova A.A., Sholohova A.Ju., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V. Fiziko-himicheskie osobennosti sorbcii 4-gidroksi-3 metoksibenzal'degida aktivirovannym uglom NORIT GAC-1240w v staticheskih uslovijah. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2021; 95(9): 1408-1413 <https://doi.org/10.31857/S0044453721090259> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.В. Мироненко – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия, natashamir@yandex.ru

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

У.С. Ищенко – магистрант 2 года обучения кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

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

Т.А. Крысанова – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

А.С. Сычев – Науч. сотр. Лаборатории зеленой химии и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

N.V. Mironenko – PhD, Assistant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, natashamir@yandex.ru

V.F. Selemenev – Doctor of Chemical Sciences, Professor-Consultant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

U.S. Ishchenko – 2-year Master's student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

I.V. Shkutina – PhD, Associate Professor of the Department of General and Medical Chemistry, St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg, Russian Federation

T.A. Krysanova – PhD, Assistant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

A.M. Sychev – Associate Professor, Ph.D., Associate Professor, Department of Information Systems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.054:547.466

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13052

Сорбция антибиотиков цефалоспоринового ряда молекулярно-импринтированными полимерами

Фам Тхи Гам^{1,2}, Александр Николаевич Зяблов^{1✉},
Као Ньят Линь³, Нгуен Ань Тьен⁴

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

²Ханойский университет бизнеса и технологий, Ханой, Вьетнам

³Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам

⁴Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам

Аннотация. В последние годы молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) привлекли большое внимание благодаря своей способности к селективному распознаванию и сорбции целевых молекул. Однако эффективность адсорбции МИП зависит от множества факторов в процессе синтеза. Поэтому необходимо изучить адсорбционные способности молекулярно-импринтированных полимеров. В данной работе были получены полимеры с молекулярным отпечатком антибиотиков цефтриаксона натрия (Ceftr) и цефазолина натрия (Cef). Эти полимеры были получены путем перестройки и имидизации полиацидных цепей в N,N-диметилформамиде в присутствии молекул антибиотиков в качестве шаблонов. Для оценки их сорбционной способности применен метод прямой кондуктометрии. Изотермы сорбции обоих антибиотиков относятся к типу L, характерному для мономолекулярной сорбции. Сильное взаимодействие полимера с антибиотиками приводит к быстрому заполнению пор даже при низких концентрациях. Примечательно, что на начальной области изотермы количество сорбированного вещества линейно увеличивается с увеличением концентрации раствора. По мере дальнейшего повышения концентрации процесс сорбции достигает насыщения, что указывает на предельный уровень сорбции. Анализ кривых кинетики сорбции показал, что время установления равновесия для цефтриаксона натрия составляет 40 минут, а для цефазолина натрия – 55 минут. Несмотря на отсутствие целевых молекул Ceftr и Cef при синтезе неимпринтированного полимера (НП), он способен удерживать вещества благодаря функциональным мономерам, которые образуют водородные связи с этими веществами на поверхности полимера. Однако из-за отсутствия молекулярного импринтинга молекулы антибиотиков лишь частично удерживаются на поверхности НП, что снижает его сорбционную способность по сравнению с МИП. Максимальные значения сорбции для МИП-Ceftr и МИП-Cef достигают 5.15 и 13.05 мг/г соответственно. Особый интерес представляет сравнение сорбционной способности МИП-Cef и МИП-Ceftr. МИП-Cef обладает лучшей сорбционной способностью по сравнению с МИП-Ceftr.

Ключевые слова: антибиотик, цефтриаксон натрия, цефазолин натрия, молекулярно-импринтированные полимеры, сорбция, импринтинг-фактор.

Для цитирования: Гам Фам Тхи, Зяблов А.Н., Линь Као Ньят, Тьен Нгуен Ань Сорбция антибиотиков цефалоспоринового ряда молекулярно-импринтированными полимерами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 436-443. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13052>

Original article

Sorption of cephalosporin antibiotics by molecularly imprinted polymers

Pham Thi Gam^{1,2}, Alexander N. Zyablov^{1✉}, Cao Nhat Linh³, Nguyen Anh Tien⁴

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

²Hanoi University of Business and Technology, Hanoi, Vietnam

³Coastal Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, Nha Trang, Vietnam

⁴Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract. In recent years, molecularly imprinted polymers (MIPs) have attracted much attention due to their ability to selectively recognize and sorb target molecules. However, the adsorption efficiency of MIPs depends on many factors during the synthesis process. Therefore, it is necessary to study the adsorption abilities of molecularly imprinted polymers. In this work, polymers with a molecular imprint of the antibiotics ceftriaxone sodium (Ceftr) and cefazolin sodium (Cef) were obtained. These polymers were obtained by rearrangement and imidization of polyacid chains in N,N-dimethylformamide in the presence of antibiotic molecules as templates. Direct conductometry was used to evaluate their sorption capacity. Sorption isotherms of both antibiotics are of the L type, which is characteristic of monomolecular sorption. Strong interaction of the polymer with antibiotics leads to rapid filling of pores even at low concentrations. It is noteworthy that in the initial region of the isotherm, the amount of the sorbed substance increases linearly with increasing concentration of the solution. As the concentration further increases, the sorption process reaches saturation, which indicates the maximum sorption level. Analysis of the sorption kinetics curves showed that the equilibrium time for ceftriaxone sodium is 40 minutes, and for cefazolin sodium – 55 minutes. Despite the absence of target Ceftr and Cef molecules during the synthesis of non-imprinted polymer (NP), it is able to retain substances due to functional monomers that form hydrogen bonds with these substances on the polymer surface. However, due to the lack of molecular imprinting, antibiotic molecules are only partially retained on the NP surface, which reduces its sorption capacity compared to MIP. The maximum sorption values for MIP-Ceftr and MIP-Cef reach 5.15 and 13.05 mg/g, respectively. Of particular interest is the comparison of the sorption capacity of MIP-Cef and MIP-Ceftr. MIP-Cef has better sorption capacity compared to MIP-Ceftr.

Keywords: antibiotic, ceftriaxone sodium, cefazolin sodium, molecularly imprinted polymers, sorption, imprinting factor.

For citation: Pham Thi Gam, Zyablov A.N., Cao Nhat Linh, Nguyen Anh Tien Sorption of cephalosporin antibiotics by molecularly imprinted polymers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy. 2025. 25(3): 436-443.* (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13052>

Введение

Термин «антибиотик» обычно используется для обозначения широкого спектра природных, полусинтетических или синтетических соединений, обладающих антибактериальной активностью [1]. Антибиотики могут применяться для лечения или подавления инфекционных заболеваний, вызванных патогенными бактериями [2]. Кроме того, их часто используют в животноводстве для ускорения роста сельскохозяйственных животных [3].

Однако чрезмерное использование антибиотиков в животноводстве приводит к накоплению остаточных веществ в тканях и экскрементах животных, что впоследствии загрязняет окружающую среду и вызывает контаминацию различных продуктов питания, таких как говядина, свинина, баранина, молоко, яйца и мед [4]. Длительное и регулярное воздействие низких доз этих соединений на человека представляет собой серьезную проблему

для общественного здравоохранения, поскольку связано с рядом нарушений, включая дисбаланс кишечной микрофлоры, аллергические реакции, мутации, тератогенные эффекты, онкологические заболевания, а также с появлением устойчивых к антибиотикам и множественно устойчивых бактериальных штаммов. Это может привести к вспышкам трудноизлечимых инфекций, против которых современные антибиотики окажутся неэффективными, что повлечёт за собой тяжёлые последствия для пациентов и увеличит затраты на медицинское обслуживание. Кроме того, антибиотики, попадая в окружающую среду, могут загрязнять почву и водные ресурсы, создавая значительные экологические риски. Поэтому крайне важно уделять особое внимание контролю за использованием и управлением антибиотиками с целью защиты здоровья человека и экологического баланса [1, 2, 5].

В настоящее время разработано множество методов анализа остаточных количеств антибиотиков, включая спектрофотометрические, флуориметрические, хемилюминесцентные, хроматографические, электрохимические и другие методы [6-10]. Однако, несмотря на эффективность этих методов, их использование часто сопряжено со сложными процедурами, требующими специализированной обработки и длительное время выполнения. Постоянное развитие технологий, наряду с растущей потребностью в быстрых, экономически эффективных, чувствительных и селективных методах обнаружения антибиотиков, способствовало разработке амперометрических сенсоров. Селективность таких сенсоров достигается за счет модификации поверхности их электродов различными селективными материалами. Одним из перспективных материалов для усовершенствования сенсоров являются молекулярно-импринтированные полимеры [11, 12].

Молекулярно-импринтированные полимеры рассматриваются как «имитаторы антител» и привлекают все большее внимания благодаря своим выдающимся преимуществам, включая высокую селективность и чувствительность, низкий предел обнаружения, а также исключительную стабильность, низкую стоимость производства и возможность многократного использования [13]. За последние два десятилетия было опубликовано множество исследований, обзорных статей и других научных публикаций, подтверждающих широкое применение МИП в таких областях, как хроматография, катализ, сенсоры, твердофазная экстракция, доставка лекарств, очистка воды и сточных вод, экологический мониторинг и биомедицина [14].

МИП имеют трехмерную структуру с полостями, специфичными для целевого аналита. Для создания таких полимеров могут использоваться различные методы, включая блочную, осадительную, сус-

пензионную и эмульсионную полимеризацию, причем наиболее распространенной является блочная полимеризация [15]. Для получения трехмерной структуры МИП молекулы шаблона, соединяются с функциональными мономерами, образуя предполимерный комплекс. После завершения полимеризации молекулы шаблона удаляются, оставляя полости, готовые к повторному связыванию с целевым аналитом. Большинство взаимодействий между МИП и целевыми молекулами происходит по нековалентному механизму, тогда как ковалентные и координативные взаимодействия используются реже [16].

Цель работы – изучение способности молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров на основе полиимида сорбировать антибиотики цефтриаксона натрия и цефазолина натрия из водных растворов.

Экспериментальная часть

Для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками антибиотиков была подготовлена полимеризационная смесь, содержащая сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида в N,N-диметилформамида (ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва) с добавлением антибиотика в качестве шаблонного соединения. В качестве молекул-шаблонов использовали антибиотики цефтриаксон натрия и цефазолин натрия. Синтез проводили по методике [17-19]. Аналогичным способом, но без добавления антибиотика был получен неимпринтированный полимер.

Сорбцию антибиотиков из водных растворов синтезированными полимерами исследовали на установке (рис. 1). Для определения концентрации антибиотиков в растворах применяли кондуктометр ССТ-3320Т (Россия) [20].

Стандартные растворы антибиотиков готовили путем растворения точной навески вещества в дистиллированной воде в диапазоне 0.1-0.02 г/дм³. В работе

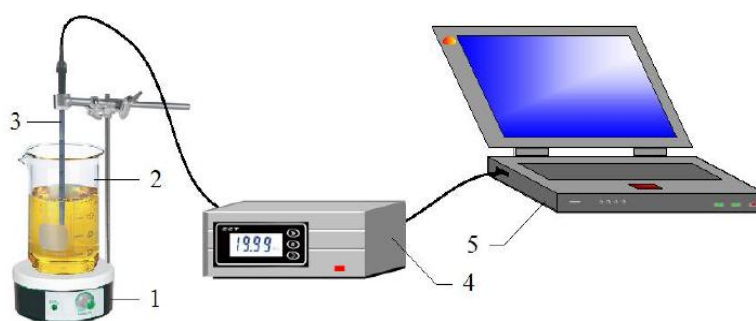


Рис. 1. Схема кондуктометрической установки [20, 21]: 1 – электромагнитная мешалка; 2 – стакан с исследуемым раствором; 3 – электрод; 4 – кондуктометр; 5 – компьютер
Fig. 1. Scheme of conductometric setup [20, 21]: 1 – electromagnetic stirrer; 2 – beaker with test solution; 3 – electrode; 4 – conductometer; 5 – computer

использовали антибиотики квалификации «фармакопейные» производства ОАО «Синтез» (цефтриаксон натрия) и ПАО «Биосинтез» (цефазолин натрия).

Концентрацию устанавливали методом градуировочного графика. Количество сорбированного вещества рассчитывали по формуле [22]:

$$A = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где A – количество сорбированного на поверхности полимера антибиотика мг/г; C_0 – исходная концентрация антибиотика в растворе, г/дм³; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация антибиотика в растворе после сорбции, г/дм³; m – масса полимера, г; V – объем раствора, дм³.

Степени извлечения (R , %) высчитывали по уравнению:

$$R, \% = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0}, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация антибиотиков в растворе до сорбции, г/дм³; C – концентрация в растворе после сорбции, г/дм³ [17].

Коэффициенты распределения (D) вычисляли по уравнению:

$$D = \frac{R}{(100 - R)} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где m – масса навески полимера, г; V – объем анализируемого раствора, дм³ [22].

Способность молекулярно-импринтированного полимера с отпечатками антибиотков распознавать целевые молекулы

оценивали с помощью импринтинг-фактора:

$$IF = \frac{D_{\text{мип}}}{D_{\text{нп}}}, \quad (4)$$

где $D_{\text{мип}}$ и $D_{\text{нп}}$ – соответственно коэффициент распределения вещества для молекулярно-импринтированного полимера и неимпринтированного полимера [22].

Обсуждение результатов

В работе исследована способность молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров сорбировать антибиотики цефтриаксон натрия и цефазолин натрия из водного раствора. По полученным данным построены кинетические кривые и изотермы сорбции антибиотиков. Для цефтриаксона натрия равновесие устанавливается через 40 минут, а для цефазолина натрия – через 55 минут.

На рисунках 2 и 3 показаны изотермы сорбции антибиотиков Ceftr и Cef полимерами с молекулярными отпечатками на основе полиимида и неимпринтированным полимером.

Исследование изотерм сорбции молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров показало их схожесть по форме, что свидетельствует о близком механизме сорбции. В частности, при анализе сорбции цефтриаксона натрия и цефазолина натрия полученные кривые сорбции соответствуют изотерме L-типа. Это

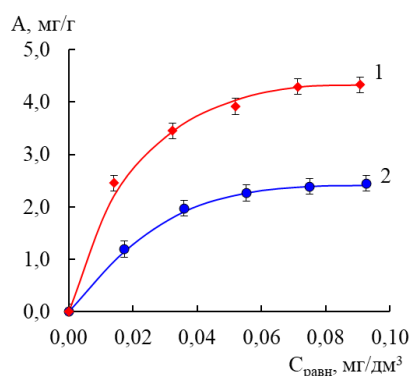


Рис. 2. Изотерма сорбции сорбции цефтриаксона натрия (Ceftr): 1 – МИП-Ceftr; 2 – НП

Fig. 2. Sorption isotherm of sodium ceftriaxone (Ceftr): 1 – MIP-Ceftr; 2 – NP

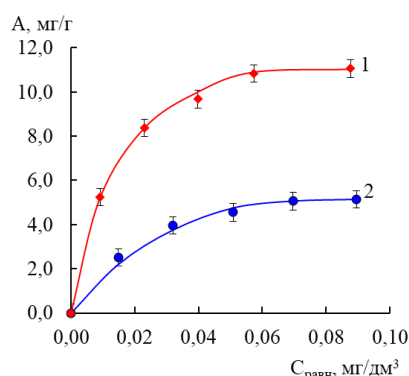


Рис. 3. Изотерма сорбции сорбции цефазолина натрия (Cef): 1 – МИП-Cef; 2 – НП

Fig. 3. Sorption isotherm of cefazolin sodium (Cef): 1 – MIP-Cef; 2 – NP

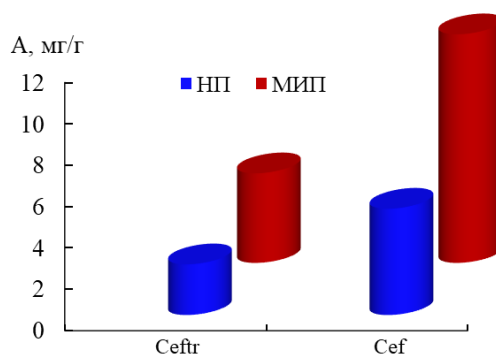


Рис. 4. Количество сорбированных антибиотиков полимерами с отпечатками антибиотиков и неимпринтированным полимером

Fig. 4. The amount of antibiotics sorbed by polymers with antibiotic imprints and non-imprinted polymer

указывает на преимущественное протекание процесса сорбции на микропористой поверхности сорбентов, что характерно для мономолекулярной сорбции [22]. Характерной особенностью этой изотермы является выгнутый начальный участок на графике зависимости адсорбции от концентрации: по мере увеличения числа занятых адсорбционных мест молекулам адсорбтива сложнее находить вакантные позиции [23]. Взаимодействие полимера с молекулами антибиотиков может быть достаточно сильным, что приводит к полному заполнению пор при низких относительных концентрациях [22, 24]. Таким образом в начальной области изотермы наблюдается линейная зависимость адсорбции от концентрации

раствора, а при дальнейшем увеличении концентрации достигается плато, указывающее на предельный уровень сорбции.

Количество антибиотиков, сорбированных МИП и НП, представлено на рисунке 4. Несмотря на то, что НП был синтезирован при отсутствии целевых молекул Ceftr и Cef, он все же способен удерживать молекулы антибиотиков. Это объясняется наличием в его составе функциональных мономеров, таких как 1,2,4,5-бензолтетракарбоновая кислота и 4,4'-диаминодифенилоксид, которые способствуют образованию водородных связей с Ceftr и Cef на поверхности полимера. Однако из-за отсутствия молекулярного импринтинга молекулы антибиотиков не могут проникать

Таблица. Характеристики адсорбции антибиотиков молекулярно-импринтированными (МИП) и неимпринтированными (НП) полимерами ($n=3$, $P=0.95$)
Table. Characteristics of antibiotic adsorption by molecularly imprinted (MIP) and non-imprinted (NP) polymers ($n=3$, $P=0.95$)

Сорбент	Антибиотик	R, %	S_r , %	D, $\text{дм}^3/\text{г}$	S_r , %	IF
НП	Ceftr	12.1 ± 1.1	3.7	0.068 ± 0.007	4.4	2.4
МИП-Ceftr		25.3 ± 1.4	2.2	0.164 ± 0.006	1.5	
НП	Cef	25.5 ± 1.2	1.9	0.169 ± 0.008	1.8	3.4
МИП-Cef		54.3 ± 1.9	1.4	0.574 ± 0.024	1.7	

глубоко в структуру НП, а лишь частично удерживаются на его поверхности, что приводит к более низкой сорбционной способности НП по сравнению с МИП. Максимальное количество сорбированного вещества для МИП-Ceftr и МИП-Cef составляет 5.15 и 13.05 мг/г соответственно.

Для оценки способности молекулярно-импринтированных и неимпринтированных полимеров сорбировать антибиотики рассчитывали степень извлечения (R, %), коэффициент распределения (D) и импринтинг-фактор (IF) (Таблица).

Из таблицы видно, что степень извлечения МИП-Ceftr и МИП-Cef составляет 25.3 и 54.3% соответственно, что выше, чем у НП. Это свидетельствует о высокой селективности МИП по отношению к целевым молекулам антибиотиков. Кроме того, коэффициент распределения импринтированных полимеров также выше, чем у неимпринтированных, что показывает их более высокую сорбционную способность.

Импринтинг-фактор (IF) отражает селективность и сорбционную способность МИП по сравнению с неимпринтированным полимером. Результаты исследования показали, что МИП-Cef имеет $IF = 3.4$, в то время как МИП-Ceftr достигает всего $IF=2.4$. Это

различие подтверждает, что МИП-Cef обладает лучшими характеристиками как в отношении селективности, так и способности к сорбции по сравнению с МИП-Ceftr.

Заключение

В ходе работы было установлено, что полимеры, импринтированные антибиотиками Ceftr и Cef, обладают лучшей сорбционной способностью по сравнению с неимпринтированными полимерами. В частности, МИП с молекулярным отпечатком цефазолина натрия продемонстрировали наивысшую способность к сорбции. Это открывает перспективы применения молекулярно-импринтированных полимеров на основе полиимида в качестве селективного покрытия для амперометрических сенсоров, что способствует повышению чувствительности и специфичности при обнаружении остатков антибиотиков.

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. Vicente J.P., García E.P., Chiva J.A., Durgbanshi A., Aranda E.O., Broch S.C.,

Bose D., Romero J.E. Liquid chromatography, a valuable tool in the determination of antibiotics in biological, food and environmental samples. *Microchemical Journal*.



- 2022; 177: 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107309>
2. Hu J., Ba Y., Pan Z., Li X. Simultaneous determination of 50 antibiotic residues in plasma by HPLC–MS/MS. *Heliyon*. 2024; 10(24): 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e40629>
3. Jeon M., Kim J., Paeng K.J., Park S.W., Paeng I.R. Biotin–avidin mediated competitive enzyme-linked immunosorbent assay to detect residues of tetracyclines in milk. *Microchemical Journal*. 2008; 88(1): 26-31. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.09.001>
4. Zhang Z., Zhang H., Tian D., Phan A., Seididamyeh M., Alanazi M., Xu Z.P., Sultanbawa Y., Zhang R. Luminescent sensors for residual antibiotics detection in food: Recent advances and perspectives. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024; 498: 1-27. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215455>
5. Liang G., Song L., Gao Y., Wu K., Guo R., Chen R., Zhen J., Pan L. Aptamer Sensors for the Detection of Antibiotic Residues-A Mini-Review. *Toxics*. 2023; 11(6): 1-18. <https://doi.org/10.3390/toxics11060513>
6. Buzmakova U.A., Kudryashova O.S. Chemical classification and methods for determining antibiotics. *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2018; 8(1): 6-28. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-1-6-28>
7. Alsoveydi A.K.M., Karavaeva O.A., Guliy O.I. Methods and approaches for determining antibiotics. *Antibiotics and chemother.* 2022; 67(1-2): 53-61. <https://doi.org/10.37489/0235-2990-2022-67-1-2-53-61>
8. Ketrusch E.F., Mursalov R.K., Silaev D.V., Rusanova T.Yu. Spectrophotometric determination of some β -lactam antibiotics in their binary mixtures using the method of projections onto latent structures. *Bulletin of the Saratov University. New series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*. 2023; 23(4): 392-403. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-4-392-403>
9. Belova D.D., Kharchenko E.N., Chaplygina O.S. Identification of Residual Traces of Antibiotics in Food. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. 2022; 5(3): 385-392. <https://doi.org/10.26655/JMCHEMSCI.2022.3.13>
10. Wang J., Ye K.X., Tian Y., Liu K., Liang L.L., Li Q.Q., Huang N., Wang X.T. Simultaneous determination of 22 antibiotics in environmental water samples by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography*. 2023; 41(3): 241-249. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1123.2022.06004>
11. Kalach A. V., Zyablov A. N., Selemenev V. F. Sensors in the analysis of gases and liquids. Voronezh: LIO. 2011. 240 p. (In Russ.)
12. Yan S., Fang Y., Gao Z. Quartz crystal microbalance for the determination of daminozide using molecularly imprinted polymers as recognition element. *Biosensors and Bioelectronics*. 2007; 22(6): 1087-1091. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.03.007>
13. Herrera-Chacón A., Cetó X., Valle M. Molecularly imprinted polymers - towards electrochemical sensors and electronic tongues. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2021; 413(24): 6117-6140. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03313-8>
14. Gkika D.A., Tolkou A.K., Lambropoulou D.A., Bikiaris D.N., Kokkinos P., Kalavrouziotis 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>
15. Middeleer G.D., Dubruel P., Saeger S.D. Characterization of MIP and MIP functionalized surfaces: Current state-of-the-art. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016; 76: 71-85. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.007>
16. Li Y., Luo L., Kong Y., Li Y., Wang Q., Wang M., Li Y., Davenport A., Li B. Re-



cent advances in molecularly imprinted polymer-based electrochemical sensors. *Biosensors and Bioelectronics*. 2024; 249; 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2024.116018>

17. Zyablov A.N., Khalzova S.A., Selemenev V.F. Sorption of red food colors by molecularly imprinted polymers. *News of universities. Chemistry and chemical technology*. 2017; 60(7): 42-47. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5595>

18. Pham Thi Gam, Pham Thi Bich Ngoc, Zyablov A.N. Evaluation of some structural characteristics of films with molecular imprints of antibiotics. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2024; 24(6): 1031-

1035. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12590> (In Russ.)

19. Zyablov A.N., Nikitskaya L.M., Zhibrova Yu.A. et al. Russian Federation Patent, No. 102264. 2011. (In Russ.)

20. Zyablov A.N., Duvanov O.V. et al. Russian Federation Patent, No. 156900. 2015.

21. Cao Nhat Linh. Diss. Cand. Chem. Sci. (2019). 128 p. (In Russ.)

22. Vu Hoang Yen, Dankovtseva A.G., Zyablov A.N. Analysis of the sorption capacity of polymers with molecular imprints of potassium sorbate. *Collection of works of the 8th International scientific and methodological conference "Pharm Education - 2022"*. 2022: 112-117.

Информация об авторах / Information about the authors

Фам Тхи Гам – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия; Преподаватель фармацевтического факультета, Ханойский университет бизнеса и технологий, Вьетнам, e-mail: gampham@mail.ru

А.Н. Зяблов – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Као Нхят Линь – к.х.н., исследователь, Приморское отделение Совместного Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, Нячанг, Вьетнам, e-mail: cnlinh0812@vrtc.org.vn

Нгуен Ань Тьен – к.х.н., доцент, заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет Хошимина, Хошимин, Вьетнам, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn

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

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

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

Nguyen Anh Tien – PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of the Inorganic Chemistry Department, Ho Chi Minh City University of Education, Ho Chi Minh City, Vietnam, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn

Статья поступила в редакцию 10.04.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544:547.784:547.784

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13053

Хромато-масс-спектрометрическое исследование маршрута реакции 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола с 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом

Дмитрий Юрьевич Вандышев[✉], Марина Юрьевна Смольяникова,
Дарья Александровна Мангушева, Ирина Владимировна Леденёва,
Хидмет Сафарович Шихалиев

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, francy_2007@mail.ru[✉]

Аннотация. В настоящей работе предложен новый эффективный подход к синтезу конденсированных трициклических гетероциклических систем на основе реакции 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола с 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом. Целью исследования являлось установление механизма данной трансформации и подбор оптимальных условий реакции с использованием современных методов анализа, в частности высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС).

Путём теоретического анализа структуры исходных реагентов и их нуклеофильных/электрофильных свойств было спрогнозировано образование нескольких возможных продуктов, включая имидазопиримидины, а также более редкие имидазотетразины и имидазоциннолины. Однако, согласно экспериментальным данным, основной путь реакции включает образование имидазопиримидинового промежуточного продукта с последующим дезаминированием и окислительной ароматизацией. Конечным стабильным соединением является ранее не описанный 8,8-диметил-2,3,5-трифенил-8,9-дигидроимидазо[2,1-b]хиназолин-6(7H)-он.

Эксперимент показал, что наибольшая конверсия реагентов и выход целевого продукта (63 %) достигаются при проведении реакции в уксусной кислоте при кипячении в течение одного часа. При использовании других растворителей (метанол, ДМФА, изопропанол, а также их смеси) наблюдались образование побочных соединений и нестабильных интермедиатов, что подтверждено данными ТСХ и ВЭЖХ/МС.

Анализ хроматограмм полного ионного тока, полученных при ВЭЖХ/МС-анализе, позволил идентифицировать как исходные реагенты, так и промежуточные продукты реакции, предположительно относящиеся к стадии тетразанового и имидазопиримидинового образования. Использование масс-спектрометрии с ионизацией методом двойного электрораспыления (dual-ESI) на TOF LC/MS-системе позволило определить точную массу и подтвердить структуру конечного соединения. Дополнительная структурная верификация осуществлялась методами ЯМР-спектроскопии (¹H и ¹³C), а также тонкослойной хроматографии (ТСХ) с УФ-детектированием.

Полученные данные демонстрируют высокую селективность и синтетическую ценность разработанного метода. Представленный подход может быть использован при создании биологически активных молекул, флуоресцентных маркеров и функциональных материалов на основе имидазо- и хиназолиновых каркасов.

Ключевые слова: 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазол, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, имидазо[1,2-a]пиримидины, дезаминирование, оптимизация условий.

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-16-00191, <https://rscf.ru/project/25-16-00191/>.

Для цитирования: Вандышев Д.Ю., Смольяникова М.Ю., Мангушева Д.А., Леденёва И.В., Шихалиев Х.С. Хромато-масс-спектрометрическое исследование маршрута реакции 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола с 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 3. С. 444-452. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13053>

Original article

Chromatographic-mass spectrometric study of the reaction of 1,2-diamino-4,5-diphenylimidazole with aromatic aldehydes and cyclohexane-1,3-diones

Dmitriy Yu. Vandyshev[✉], Marina Yu. Smolyanikova, Daria A. Mangusheva, Irina V. Ledenyova, Khidmet S. Shikhaliev

Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, francy_2007@mail.ru[✉]

Abstract. This study presents a novel and efficient approach to the synthesis of fused tricyclic heterocyclic systems based on the reaction of 1,2-diamino-4,5-diphenylimidazole with 2-benzylidene-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione. The aim of the research was to elucidate the mechanism of this transformation and to optimize reaction conditions using modern analytical techniques, specifically high-performance liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry (HPLC/HRMS).

Based on the structural features and nucleophilic/electrophilic nature of the starting materials, several possible reaction products were proposed, including imidazopyrimidines, imidazotetrazines, and imidazocinolines. However, experimental data confirmed that the major pathway involves the formation of an imidazopyrimidine intermediate, followed by deamination and oxidative aromatization. The final stable compound obtained was the previously unreported 8,8-dimethyl-2,3,5-triphenyl-8,9-dihydroimidazo[2,1-b]quinazolin-6(7H)-one.

It was established that the highest conversion of reactants and yield of the target product (63%) were achieved by refluxing the reaction mixture in acetic acid for one hour. Alternative solvents such as methanol, DMF, isopropanol, and their mixtures resulted in lower selectivity and the formation of complex mixtures of by-products, as confirmed by TLC and HPLC/MS analysis.

HPLC/HRMS analysis, based on full ion current chromatograms, enabled the identification of starting compounds and key intermediates, including species consistent with tetrazane and imidazopyrimidine structures. The use of electrospray ionization (dual-ESI) on a TOF LC/MS system allowed for accurate mass determination and structural confirmation of the final product. Additional verification was performed using ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and thin-layer chromatography (TLC) under UV detection.

The obtained results demonstrate the high selectivity and synthetic utility of this method. The proposed approach offers a convenient route to complex imidazoquinazoline scaffolds from readily available precursors. It may be applicable in the development of biologically active compounds, fluorescent sensors, and advanced functional materials.

Keywords: 1,2-Diamino-4,5-diphenylimidazole, high-performance liquid chromatography, mass spectrometry, imidazo[1,2-a]pyrimidines, deamination, optimization of conditions.

Acknowledgments: the research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 25-16-00191, <https://rscf.ru/project/25-16-00191/>.

For citation: Vandyshev D.Yu., Smolyanikova M.Yu., Mangusheva D.A., Ledenyova I.V., Shikhaliev Kh.S. Chromatographic-mass spectrometric study of the reaction of 1,2-diamino-4,5-diphenylimidazole with aromatic aldehydes and cyclohexane-1,3-diones. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 444-452. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13053>

Введение

Азолазины и их производные благодаря своей высокой реакционной способности занимают важное место в химии гетероциклов. Многочисленные исследования, проведенные за последнее десятилетие, подтверждают перспективность использования азолазинов в разработке новых лекарственных средств [1-10]. Их широкий спектр биологической активно-

сти обусловлен возможностью варьировать различные заместители как в азольном, так и азиновом циклах. Кроме того, азолазины могут выступать в качестве красителей, обладающих люминесцентными свойствами и способных генерировать лазерное излучение, что открывает новые перспективы их применения в области органической электроники и биохимии [2-3].

Ряд обзоров последних лет посвящены исследованиям различных азолазинов [1-3], среди которых важное место занимают имидазо[1,2-а]пиридины [4-6]. Последние являются биоизостерными аналогами пуриновых оснований, проявляют широкий спектр биологической активности, включая антиаритмическую [7], противораковую [8], противовоспалительную [9], антигипертензивную [10]. Помимо этого, их применяют в качестве азокрасителей [11], отбеливателей для тканей [12], инсектицидов, акарицидов и нематоцидов [13]. Кроме того, эти соединения служат органическими флуорофорами в биомаркерах и флуоресцентных сенсорах на ионы металлов [14].

Наиболее известным методом синтеза имидазо[1,2-а]пиримидинов является способ, разработанный Чичибабиным [15-18], основанный на реакции между 2-аминопиримидином и α -галокетонами. Несмотря на широкое использование имидазо[1,2-а]пиримидинов, полученных с помощью различных модификаций этого метода и ряда других, подробно описанных в обзоре Гозля и др. [19], литературные данные о синтезе имидазо[1,2-а]пиримидинов на основе диаминоимидазолов остаются ограниченными.

Полинуклеофильность 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола обуславливает различные варианты его взаимодействия с диэлектрофильными реагентами. Для создания пиримидинового цикла 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазол должен взаимодействовать с 1,3-диэлектрофилами как 1,3-N-C-N-динуклеофил. Такой подход наиболее детально изучен только в отношении 1,2-диаминобензимидазола [20-22].

Целью настоящей работы являлось изучение взаимодействия 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола с 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом, а именно подбор оптимальных условий данной реакции с использованием методов классического органического синтеза и аналитической химии. Подобное взаимодействие ранее изучалось на примере 1,2-

диамино-4-фенилимидазола [23-24]. При этом было показано, что введение второй аминогруппы не приводит к ожидаемому образованию триазепинов, а приводит к конденсированному имидазоциннолину из-за низкой нуклеофильности экзоциклических аминогрупп в сравнении с эндоциклическим СН-фрагментом.

Экспериментальная часть

Исходный 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазол получен по ранее описанной методике [25], 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дион приобретен в компании Alinda-Chemical Ltd (США-Россия).

Методика синтеза 8,8-диметил-2,3,5-трифенил-8,9-дигидроимидазо[2,1-b]хи-назолин-6(7H)-она 6. Смесь 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола 0,16 г (1 ммоль) 1, 0,23 г (1 ммоль) 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-диола 2 и 3 мл уксусной кислоты кипятили в течение часа. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали холодным изопропиловым спиртом и перекристаллизовывали из смеси i-PrOH-DMF (3:1). Выход 63 %, т.пл. 228-230 оС. ^1H ЯМР спектр, δ , м.д. (J, Гц): 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.71 – 7.65 (m, 2H), 7.57 – 7.33 (m, 11H), 3.17 (s, 2H), 2.95 (d, J = 13.0, 1H), 2.88 (d, J = 13.0, 1H), 1.08 (s, 6H). ЯМР ^{13}C δ , м. д. (J, Гц): 193.6, 169.3, 152.3, 147.8, 142.5, 134.4, 133.1, 130.6, 129.3, 128.8, 128.6, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 120.5, 42.7, 30.0, 28.0. Найдено, m/z: 444.2071 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, m/z: 444.2071 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

ЯМР ^1H и ^{13}C спектры были зарегистрированы на спектрометре BrukerDRX-500 (500.13 и 125.76 МГц соответственно) в DMSO-d₆ с внутренним стандартом TMS. Контроль реакции и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silica gel 60 F254 («Merck») с использованием хлороформа, метанола или их смесей в качестве элюента.

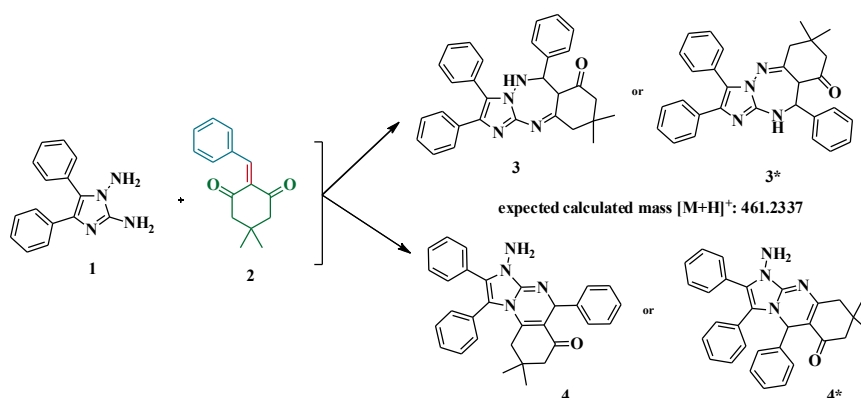


Схема 1. Теоретически возможные продукты взаимодействия 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола с 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом

Scheme 1. Theoretically possible products of the interaction of 1,2-diamino-4,5-diphenylimidazole with 2-benzylidene-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione

Для проведения анализа методом ТСХлоты); скорость потока 0.4 мл/мин. Про- использовалась подвижная фаза (ПФ) в со-граммное обеспечение для обработки ре- ставе хлороформ-метанол (20:1), (10:1) илизульатов исследований – MassHunter метанол. Компоненты ПФ смешивалисьWorkstation / Data Acquisition V.06.00. Тем- непосредственно перед анализом, времяпературы плавления определены на аппа- насыщения камеры составляло 10 минут.pate Stuart SMP30.

Пробоподготовка заключалась в растворе- нии 400 мкг анализируемого образца в 0.5 см³ диметилформамида. Хроматографи- рование проводилось на пластинах для ТСХ TLC Silica gel 60 F254 (Merck) длиной 4 см. Объем пробы – 1 мкл. Время анализа 10 ми- нут. Для проявления хроматографических зон пластину помещали в УФ камеру или обрабатывали парами йода. Все использу- емые реактивы имели степень чистоты не ме- нее «хч».

ВЭЖХ/МС анализ проводился на при- боре Agilent Technologies 1260 infinity с масс-детектором Agilent 6230 TOF LC/MS (времяпролетный детектор масс высокого разрешения), метод ионизации – двойное электрораспыление (dual-ESI). Запись и ре- гистрация сигналов проводилась в положи- тельной полярности; небулайзер (N₂) 20 psig, газ-осушитель (N₂) 6 мл/мин, 325 °C; диапазон обнаружения масс составляет 50- 2000 Дальтон. Напряжение на капилляре 4.0 кВ, фрагментаторе +191 В, скиммере +66 В, OctRF 750 В. Условия хроматографиро- вания: колонка Poroshell 120 EC-C18 (4.6 x 50 мм; 2.7 мкм). Градиентное элюирование: ацетонитрил/вода (0.1 % муравьиной кис-

Обсуждение результатов

Полинуклефильный характер исход- ного диамина предполагает несколько возможных путей протекания реакции между 1,2-диамино-4,5-дифенилимида- золом 1 и 2-бензилиден-5,5-диметилцик- логексан-1,3-дионом 2, зависящих от внешних условий (температуры проведе- ния реакции, давления, инертной атмо- сферы) и природы растворителя. Предпо- лагаемые маршруты реакции отражены на схеме 1. В настоящей работе нами изу- чалось влияние растворителя на процесс протекания реакций.

На основании анализа литературных источников об оптимальных условиях проведения подобных реакций и экспе- риментальных данных о растворимости исходных реагентов, в качестве раствори- телей нами были использованы: метанол, диметилформ-амид (ДМФА), изопропи- ловый спирт, уксусная кислота, а также их смеси в различных соотношениях. Оценка состава реакционной смеси, а также сравнение с ранее выделенными продуктами осуществлялась при помощи метода тонкослойной хроматографии.

Было установлено, что в случае использования метанола и изопропилового спирта максимальная конверсия реагентов достигается лишь после 24-часового кипячения, а выходы продукта реакции составляют 32 и 40% соответственно. Проведение процесса в присутствии только ДМФА не приводило к желаемым результатам: в реакционной смеси фиксировались несколько различных интермедиатов и продуктов их внутримолекулярной циклизации, образующих трудно-разделимую смесь. Для сокращения времени протекания реакции и увеличения выхода продуктов, нами была изучена возможность использования в этом процессе смесей индивидуальных растворителей. Установлено, что максимальная конверсия реагентов достигается при проведении реакции в течение 3 часов в случае использования в качестве среды смеси изопропиловый спирт / ДМФА (7:1 об.), а выход конечного продукта в этих условиях составил 58%.

Ранее нами было установлено, что циклизации с участием диаминоимидазолов протекают с большей скоростью при кислотном катализе с использованием уксусной кислоты [26-27]. Однако введение ее в изучаемый процесс, протекающий в оптимально подобранной смеси растворителей в различных количествах, существенно не изменяло картину взаимодействия, напротив, в реакционной смеси фиксировались незначительные количества альтернативных продуктов.

Другие результаты получены нами в случае использования в качестве растворителя только уксусной кислоты. Так, в ходе часового кипячения из горячей реакционной смеси выпадал в осадок продукт, выход которого после выделения составил 63%.

В дальнейшем было проведено сопоставление физико-химических и спектральных данных всех выделенных продуктов между собой. При этом в масс-спектрах фиксировались сигналы с мас-

сой молекулярного иона, не соответствующего предполагаемому продукту. В ходе анализа ЯМР ^1H спектра полученного соединения отмечено отсутствие сигнала протонов аминогруппы при гидразиновом фрагменте, что позволяет предположить протекание процесса дезаминирования и последующей окислительной ароматизации. Таким образом, на основании комплекса аналитических данных, выделенному соединению была приписана структура 8,8-диметил-2,3,5-трифенил-8,9-дигидроимидазо[2,1-*b*]хи-назолин-6(7H)-она 6.

Для понимания механизма протекающей реакции нами был проведен анализ реакционных смесей с использованием ВЭЖХ/МС анализа в сочетании с УФ-детектированием. Интерпретация сигналов произведена на основе предварительно рассчитанных масс в виде молекулярных ионов с $[\text{M}+\text{H}]^+$ всех возможных исходных, промежуточных и образующихся веществ. Полученные интегрированные сканированные хроматограммы полного ионного тока реакционных смесей представлены на рисунках 1 и 2.

При использовании в реакции в качестве растворителя уксусной кислоты, на первом этапе, вероятно, под действием кислорода воздуха происходит образование аминонитрена А (схема 2). Реакция последнего с исходным диаминоимидазолом 1 с атакой по гидразиновому фрагменту может приводить к весьма нестабильному тетразану В, термическое разложение которого приводит к 2-аминоимидазолу 1' (или за счет дегидрирования – к тетразену С). Однако из-за того, что тетразен С не был зафиксирован в реакционной смеси, данный путь нами был исключен из рассмотрения. Далее происходит взаимодействие 2-аминоимидазола 1 с бензилиденом 2. Отличительной особенностью реакций, протекающих в смеси растворителей, является формирование изначально предполагаемого имидазопиримидина, который затем подвергается дезаминированию по схожему ме-

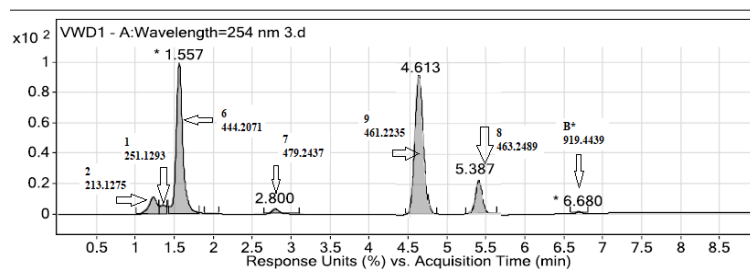


Рис. 1. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока реакционной смеси (растворитель – ИПС/ДМФА, катализатор – уксусная кислота)

Fig. 1. Integrated scanned chromatogram of the total ion current of the reaction mixture (solvent – i-PrOH/DMF, catalyst – acetic acid)

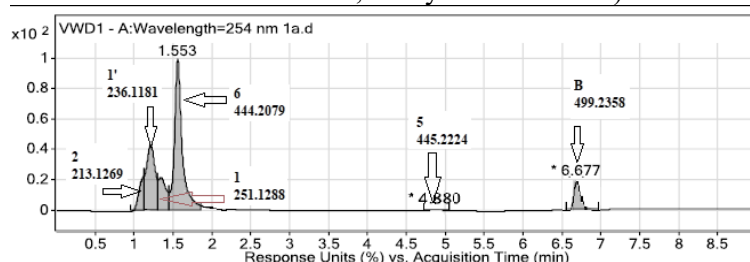


Рис. 2. Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока реакционной смеси (растворитель – уксусная кислота)

Fig. 2. Integrated scanned chromatogram of the total ion current of the reaction mixture (solvent – acetic acid)

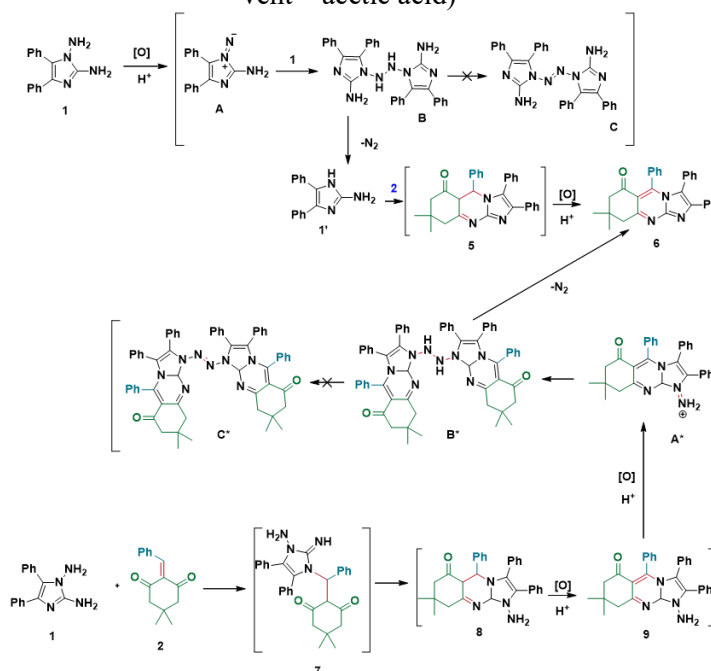


Схема 2. Возможный механизм изучаемого процесса, основанный на данных ВЭЖХ/МС анализа

Scheme 2. Possible mechanism of the studied process based on HPLC/MS analysis data

ханизму. Завершающим является процесс окислительной ароматизации с образованием трициклической системы 6.

Заключение

Таким образом, был предложен новый синтетический подход для удобного по-

лучения функционализированных производных 8,8-диметил-2,3,5-трифенил-8,9-дигидроимидазо[2,1-*b*]хиназолин-6(7*H*)-она из легкодоступных 1,2-диамино-4,5-дифенилимидазола и 2-бензилиден-5,5-диметилциклогексан-1,3-диона. Исследованием реакционных смесей и конверсии исходного диамин при помощи ВЭЖХ/МС анализа изучен механизм данного взаимодействия и подобраны оптимальные условия проведения реакции.

Список литературы/References

1. Goel R., Luxami V., Paul K. Recent advances in development of imidazo[1,2-*a*]pyrazines: synthesis, reactivity and their biological applications, *Org. Biomol. Chem.*, 2015; 13: 3525-3555. <https://doi.org/10.1039/C4OB01380H>
2. Bagdi K., Santra S., Monir K., Hajra A. Synthesis of imidazo[1,2-*a*]pyridines: a decade update, *Chem Comm.*, 2015; 51: 1555-1575. <https://doi.org/10.1039/C4CC08495K>
3. Pericherla K., Kaswan P., Pandey K., Kumar A. Recent Developments in the Synthesis of Imidazo[1,2-*a*]pyridines, *Synthesis*, 2015; 47(7): 887-912. <https://doi.org/10.1055/s-0034-1380182>
4. Begunov, R.S., Ryzvanovich, G.A. Synthesis of pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles and other fused imidazole derivatives with a bridgehead nitrogen atom, *Russ. Chem. Rev.*, 2013; 82(1): 77-97. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n01ABEH004295>
5. Jismy B., Akssira M., Knez D., Guillaumet G., Gobec S., Abarbri M. Efficient synthesis and preliminary biological evaluations of trifluoromethylated imidazo[1,2-*a*]pyrimidines and benzimidazo[1,2-*a*]pyrimidines, *New J. Chem.*, 2019; 43: 9961-9968. <https://doi.org/10.1039/C9NJ01982K>
6. Fedotov V.V., Rusinov V.L., Ulomsky E.N., Mukhin E.M., Gorbunov E.B.,

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.

Chupakhin O.N. Pyrimido[1,2-*a*]benzimidazoles: synthesis and perspective of their pharmacological use, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2021; 57(4): 383-409. <https://doi.org/10.1007/s10593-021-02916-4>

7. Asobo P.F., Wahe H., Mbafor J.T., Nkengfack A.E., Fomum Z.T., Sopbue E.F., Döpp D. Heterocycles of biological importance. Part 5.1 The formation of novel biologically active pyrimido[1,2-*a*]benzimidazoles from allenic nitriles and aminobenzimidazoles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2001; 1: 457-461. <https://doi.org/10.1039/B005511P>

8. Risley V.A., Henry S., Kosyrikhina M.V., Manzanares M.R., Payan I., Downer C.D., Hellmann C.C., Van Slambrouck S., Frolova L.V. 4-amino-2-aryl-3-cyano-1,2-dihydropyrimido[1,2-*a*]benzimidazoles and their pyrimidine analogs as new anti-cancer agents, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2014; 50(2): 185-209. <http://link.springer.com/article/10.1007/s10593-014-1460-0>

9. Shaaban M.R., Saleh T.S., Mayhoub A.S., Mansour A., Farag A.M. Synthesis and analgesic/anti-inflammatory evaluation of fused heterocyclic ring systems incorporating phenylsulfonyl moiety, *Bioorg. Med. Chem.*, 2008; 16(12): 6344-6352. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2008.05.011>

10. El-Shorbagi A.-N.A., Hussein M.A. An approach to hypertension crisis:



Evaluation of new fused banzazoles; 2-arylethenyl and 2,4-bis(arylethenyl) derivatives derived from 2,4-dimethylpyrimido [1,2-a] benzimidazole, *Pharma Chem.*, 2015; 7(5): 319-328.

11. Fisher J.G., Straley J.M. U.S Patent 3,928,311, 1975.

12. Craig L.E. U.S Patent 2,785,133, 1957.

13. Dehuri S.N., Pradhan P.C., Nayak A. Studies on Heterocyclic Compounds. Part-VI: Synthesis of Bridgehead Nitrogen Triazine and Pyrimidine Heterocycles, *J. Indian Chem. Soc.*, 1983; 60: 475-478.

14. Rawat M., Rawat D.S. Copper oxide nanoparticle catalysed synthesis of imidazo[1,2-a]pyrimidine derivatives, their optical properties and selective fluorescent sensor towards zinc ion, *Tetrahedron Lett.*, 2018; 59(24): 2341-2346. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.05.005>

15. El Kazzouli S., Berteina-Raboin S., Mouaddib A., Guillaumet G. Solid-phase synthesis of imidazo[1,2-a]pyridines and imidazo[1,2-a]pyrimidines, *Tetrahedron Lett.*, 2003; 44(33): 6265-6267. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(03\)01532-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(03)01532-6)

16. Cosimelli B., Laneri S., Ostacolo C., Sacchi A., Severi E., Porcù E., Rampazzo E., Moro E., Basso G., Viola G. Synthesis and biological evaluation of imidazo[1,2-a]pyrimidines and imidazo[1,2-a]pyridines as new inhibitors of the Wnt/ β -catenin signaling, *Eur. J. Med. Chem.*, 2014; 83: 45-56. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.05.071>

17. Ermolat'ev D.S., Giménez V.N., Babaev E.V., Van der Eycken E. Efficient Pd(0)-Mediated Microwave-Assisted Arylation of 2-Substituted Imidazo[1,2-a]pyrimidines, *J. Comb. Chem.*, 2006; 8(5): 659-663. <http://dx.doi.org/10.1021/cc060031b>

18. Velázquez-Olvera S., Salgado-Zamora H., Velázquez-Ponce M., Campos-Aldrete E., Reyes-Arellano A., Pérez-González C. Fluorescent property of 3-hydroxymethyl imidazo[1,2-a]pyridine and pyrimidine derivatives, *Chem. Cent. J.*, 2012; 6(1): 83-92. <http://dx.doi.org/10.1186/1752-153X-6-83>

19. Goel R., Luxami V., Paul K. Synthetic approaches and functionalizations of imidazo[1,2-a]pyrimidines: an overview of the decade, *RSC Adv.*, 2005; 5(99): 81608-81637. <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra14795f>

20. Romano C., Cuesta E., Avendaño C. Reactions of 1,2-diaminobenzimidazoles with β -dielectrophiles: synthesis of pyrimido[1,2-a]benzimidazole derivatives, *Heterocycles*, 1990; 31(2): 267-276. <http://dx.doi.org/10.3987/COM-89-5197>

21. Vandyshv D.Yu., Shikhaliyev Kh.S., Potapov A.Yu. Interaction of 1,2-diaminobenzimidazole with N-arylimides, *Eur. Chem. Bull.*, 2015; 4: 424-427.

22. Vandyshv D.Y., Shikhaliyev K.S., Kokonova A.V., Potapov A.Yu., Kolpakova M.G., Sabynin A.L., Zubkov F.I. A novel method for the synthesis of pyrimido[1,2-a]benzimidazoles., *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2016; 52: 493-497. <https://doi.org/10.1007/s10593-016-1914-7>

23. Lipson V.V., Desenko S.M., Shishkina S.V., Shirobokova M.G., Shishkin O.V., Orlov V.D. Cascade Cyclization of 1,2-Diamino-4-phenylimidazole with Aromatic Aldehydes and Meldrum's Acid, *Mendeleev Communications*, 2008; 18(3): 141-143. <https://doi.org/10.1002/CHIN.200844158>

24. Lipson V.V., Desenko S.M., Borodina V.V., Shirobokova M.G., Musatov V.I. Cascade Cyclization of 1,2-Diamino-4-phenylimidazole with Aromatic Aldehydes and Cyclohexanediones, *Russ. J.*

Org. Chem., 2012; 48(2): 273-277.
<https://doi.org/10.1002/CHIN.201232168>

25. Pozharsky A.F., Anisimova V.A., Tsupak E.B. *Prakticheskie raboty po himii geterociklov*. Rostov, Izd-vo Rostov. Univers., 1998, 106 p. (In Russ.)

26. Kruzhilin A.A., Kosheleva E.B., Shikhaliev Kh.S., Denisov G.L., Vandyshev D.Yu. Regioselective Synthesis of Imidazo[1,5-b]pyridazines by Cascade Cyclizations of 1,2-Diamino-4H-phenylimidazole with 1,3-Diketones, Acetoacetic Ester and Their Derivatives, *ChemistrySelect*, 2021; 6(23): 5801-5806.
<http://dx.doi.org/10.1002/slct.202101372>

27. Vandyshev D.Yu., Shikhaliev Kh.S., Potapov A.Yu., Krysin M.Yu., Zubkov F.I., Sapronova L.V. A novel synthetic approach to hydroimidazo[1,5-b]pyridazines by the recyclization of itaconimides and HPLC-HRMS monitoring of the reaction pathway, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2017; 13(1): 2561-2568
<http://dx.doi.org/10.3762/bjoc.13.252>

28. Vandyshev D.Yu., Kovygin Yu.A., Khmelevskaya T.N., Shcherbakov K.A., Shikhalieva K.D., Smolyannikova M.Yu., Shikhaliev Kh.S. Synthesis of 3,4-dihydropyrimido[1,2-a]benzimidazoles, promising CRF1 receptor antagonists, *Russ. Chem. Bull.*, 2024; 73(4): 994-1004

Информация об авторах / Information about the authors

Д.Ю. Вандышев – к.х.н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, francy_2007@mail.ru

М.Ю. Смольяникова – магистр, кафедра органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия.

Д.А. Мангушева – аспирант, кафедра органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

И.В. Леденева – к.х.н., старший научный сотрудник кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Х.С. Шихалиев – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

D.Yu. Vandyshev – Ph.D., Associate Professor of High Molecular Compounds and Colloid Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia, francy_2007@mail.ru

M.Y. Smolyanikova – master's student, Department of Organic chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia

D.A. Mangusheva – Postgraduate Student, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia

I.V. Ledenyova – Ph.D., Senior Researcher, Department of Organic Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Kh.S. Shikhaliev – grand Ph.D., Professor, Head of Organic Chemistry Department, Voronezh State University, Voronezh, Russia

Статья поступила в редакцию 14.06.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 14.06.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.



- ✓ лабораторное оборудование
- ✓ лабораторная мебель
- ✓ химические реактивы
- ✓ лабораторная посуда



Вектон-Центр исполнит любой каприз для вашей лаборатории

Общество с ограниченной ответственностью «Вектон-Центр» было основано в 2007 году как представительство крупнейшей компании ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург, которая уже более 20 лет занимается производством химических реактивов.

Первоначально основным направлением работы компании была поставка химических реактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий. Сейчас мы занимаемся комплексным оснащением лабораторий практически во всех отраслях Российской промышленности, образования и науки. Мы готовы предоставить широкий ассортимент лабораторной мебели и оборудования различного назначения для применения в пищевой, тяжелой и легкой промышленности, а так же в нефтегазовой отрасли.

Современные потребности лабораторий предъявляют высокие требования к качеству используемого оборудования, химических реактивов и расходных материалов. Компания «Вектон-Центр» готова предложить лучшую продукцию для осуществления поставленных задач. Мы предъявляем высокие требования не только к поставляемой продукции, но и к работающему персоналу.

Сотрудники компании могут оказать профессиональную консультацию при подборе лабораторного оборудования, лабораторной мебели, химреактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий.

6 причин для сотрудничества с нами



С нами надежно и спокойно
мы не исчезнем завтра с рынка - с 2007 года стабильно растем и развиваемся



С нами удобно
это действительно удобно, когда можно купить все необходимое в одном месте



Разные варианты оплаты
предоплата по договору в размере 100%, 50/50, 30/70 или отсрочка



С нами выгодно
предлагаем оптимальные цены, работаем по прайсам производителей



Любые варианты доставки
самовывоз, транспортная компания или с помощью наших машин



Система скидок и поощрений для наших постоянных клиентов

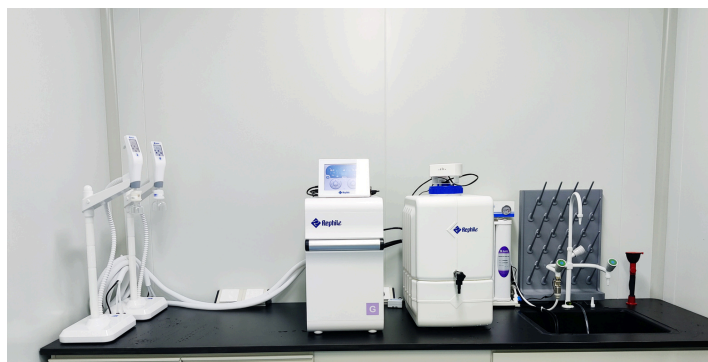
Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.



Простые и сложные химические соединения, наборы



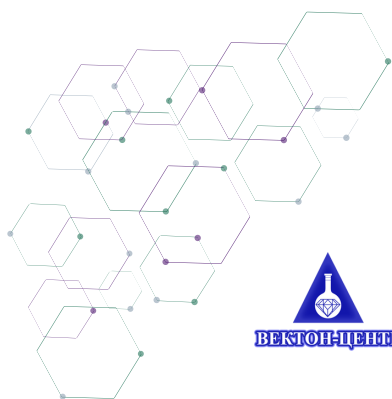
Лабораторный пластик, стекло, принадлежности



Общелабораторное и аналитическое оборудование



Лабораторная мебель различных конфигураций и цветов



Если вы согласны с тем, что время - деньги, приходите к нам за решением своих задач по оснащению лаборатории!

Задать вопросы или оставить заявку вы можете любым удобным способом:

по телефонам +7 (473) 260-20-54, +7 (473) 232-40-49
или по электронной почте vektionvm@list.ru

Подробную информацию о нас вы найдете на сайте www.vektionvm.ru
Адрес офиса: г. Воронеж, 394026, проспект Труда, 48/5, 2 этаж



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, недостижимыми 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 01.08.2025. Формат 60×84 1/8

Дата выхода в свет 19.08.2025

Усл. печ. л. 22,09. Тираж 40 экз. Заказ 175

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+