

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Российская академия наук  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН  
Научный совет РАН по аналитической химии  
Воронежский государственный университет  
Российский фонд фундаментальных исследований

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ИОНООБМЕННЫХ  
И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ «ИОНИТЫ-2017»**

Материалы XV Международной научно-практической  
конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии  
и 100-летию Воронежского государственного университета  
(г. Воронеж, 13–17 сентября 2017 г.)

*Под редакцией  
доктора химических наук, профессора В. Ф. Селеменова*



Воронеж  
Издательско-полиграфический центр  
«Научная книга»  
2017

УДК 543.544  
ББК 24.58  
Ф50

Редакционная коллегия:  
А.Н. Зяблов, В.И. Васильева, Е.А. Голева, Т.В. Елисеева,  
О.О. Крижановская, О.Б. Рудаков, В.Ф. Селеменев (отв. редактор),  
Л.А. Синяева, В.Ю. Хохлов, А.Ю. Шолохова

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда  
фундаментальных исследований, проект № 17-03-20490

**Физико-химические** основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» [Текст] : материалы XV Международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию открытия хроматографии и 100-летию Воронежского государственного университета (г. Воронеж, 13–17 сентября 2017 г.) / под ред. В. Ф. Селеменева. – Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2017. – 376 с.

ISBN 978-5-4446-1023-7

В сборнике представлены материалы XV Международной научно-практической конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017», посвященные развитию теоретических представлений о равновесии, кинетике и динамике сорбционных и мембранных процессов, исследованию механизмов удерживания, синтезу новых сорбентов для хроматографии, применению ионообменных и хроматографических технологий для решения практических задач.

УДК 543.544  
ББК 24.58

ISBN 978-5-4446-1023-7

- © Российская академия наук, 2017
- © Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, 2017
- © Научный совет РАН по аналитической химии, 2017
- © Российский фонд фундаментальных исследований, 2017
- © ФГБОУ ВО «ВГУ», 2017
- © Оформление. Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2017

**Председатель конференции:***Селеменов В.Ф.*, д.х.н., проф.**Сопредседатели конференции:***Буряк А.К.*, д.х.н., проф.*Хамизов Р.Х.*, д.х.н., проф.*Платонов И.А.*, д.т.н., проф.*Штигун О.А.*, д.х.н., чл.-корр. РАН*Попов В.Н.*, д.б.н., проф.**Ученый секретарь:***Елисеева Т.В.*, к.х.н., доц.**Научный комитет:***Бобрешова О.В.*, д.х.н., проф.

(ВГУ, г. Воронеж)

*Васильева В.И.*, д.х.н., проф.

(ВГУ, г. Воронеж)

*Даванков В.А.*, д.х.н., проф.

(ИНЭОС РАН, г. Москва)

*Дейнека В.И.*, д.х.н., проф.

(НИУ БелГУ, г. Белгород)

*Заболоцкий В.И.*, д.х.н., проф.

(КубГУ, г. Краснодар)

*Зенкевич И.Г.*, д.х.н., проф.

(СПбГУ, г. С-Петербург)

*Иванов В.А.*, д.х.н.

(МГУ, г. Москва)

*Карцова Л.А.*, д.х.н., проф.

(СПбГУ, г. С-Петербург)

*Красиков В.Д.*, д.х.н.

(ИВС РАН, г. С-Петербург)

*Рудаков О.Б.*, д.х.н., проф.

(ВГАСУ, г. Воронеж)

*Roessner F.*, проф.(Университет К. фон Оссецки,  
г. Ольденбург, Германия)*Сидельников В.Н.*, д.х.н., проф.(ИК им. Н.Г. Борескова,  
г. Новосибирск)*Староверов С.М.*, д.х.н.(ЗАО «БиоХимМак СТ»,  
г. Москва)*Темердашев З.А.*, д.х.н., проф.

(КубГУ, г. Краснодар)

*Хохлов В.Ю.*, д.х.н., проф.

(ВГУ, г. Воронеж)

*Шапошник В.А.*, д.х.н., проф.

(ВГУ, г. Воронеж)

*Шихалиев Х.С.*, д.х.н., проф.

(ВГУ, г. Воронеж)

*Яшин Я.И.*, д.х.н., проф.

(ООО «Интерлаб», г. Москва)

**Организационный комитет***Зяблов А.Н.*, д.х.н., проф.

(председатель)

*Карпов С.И.*, к.х.н., доц.*Крижановская О.О.**Паршина А.В.*, д.х.н., доц.*Хохлова О.Н.*, к.х.н., доц.*Голева Е.А.*, к.х.н.*Синяева Л.А.*, к.х.н.*Шолохова А.Ю.**Яцев А.М.*

## К 115-ЛЕТИЮ ОТКРЫТИЯ ХРОМАТОГРАФИИ И 145-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М.С. ЦВЕТА

<sup>1</sup>Селеменев В.Ф., <sup>2</sup>Рудаков О.Б., <sup>1</sup>Шапошник В.А.

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж,  
e-mail: [comton@chem.vsu.ru](mailto:comton@chem.vsu.ru);

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет,  
Воронеж

XV Международная научно-практическая конференция «Физико-



химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» посвящена 100-летию Воронежского государственного университета и 115-летию открытия хроматографии. Коллеги могут озадаченно сказать, что датой, за которой закрепился отчет со времени открытия хроматографии, считается 21 марта 1903 г., когда был сделан устный доклад «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» Михаила Семеновича Цвета на заседании биологического отделения Варшавского Общества естествоиспытателей. А 100-летие ВГУ, по-видимому, следует приурочить к 12 ноября 2018 года,

именно 100 лет назад от этой даты начались занятия во вновь созданном в Воронеже университете. Причина более ранней привязки к юбилеям, в первую очередь, организационная, она связана с планируемой периодичностью проведения конференций «Иониты», согласованной с Советом по аналитической химии РАН и другими академическими структурами, с руководством и научным сообществом ВГУ. А вот дата – 145 лет со дня рождения Цвета М.С. (14 мая 1872 г.), отмечается именно в этом году.

В любом открытии есть инкубационный период между датой публикации и самим открытием, которое исследователю необходимо осмыслить, интерпретировать, экспериментально проверить. Свое открытие М.С. Цвет сделал при выполнении магистерской

диссертации, которую защитил 23 сентября 1901 г. в Казани. В его докладе 30 декабря 1901 г. на XI съезде русских естествоиспытателей и врачей «Методы и задачи физиологического исследования хлорофилла» в Санкт-Петербурге было сделано первое упоминание об использовании адсорбции для разделения смеси растительных пигментов. Он был опубликован в «Дневнике съезда» в 1902 г., вышедшем небольшим тиражом. Доклад не был замечен научной общественностью. Только последующие публикации результатов исследований Цвета М.С. на немецком языке, который в те годы был, пожалуй, наиболее ходовым в научной периодике, закрепили за его автором приоритет в новом методе разделения и анализа. Сам автор открытия поначалу не мог в полной мере оценить его новизну. Он относил свои опыты к «адсорбционному анализу», использованию последовательных стадий сорбции пигмента растений карбонатом кальция (дробная адсорбция). Для приготовления экстракта пигментов растений М.С. Цвет растирал листья тисса в лигроине с небольшой примесью толченого стекла. Тем не менее, идея хроматографического метода была обозначена: «Особенно поучительно наблюдение адсорбционных явлений при фильтрации через порошок. Из нижнего конца воронки вытекает сначала бесцветная, потом желтая (каротин) жидкость, между тем как в поверхностных слоях инулинового столба образуется зелёное кольцо, на нижнем краю которого скоро дифференцируется желтая кайма. При последующем пропускании через инулиновый столб чистого лигроина оба кольца, зелёное и желтое, значительно расширяются и распространяются вниз... В самой зелёной полосе тоже происходит дифференциация, а именно на сине-зеленую нижнюю и желто-зелёную верхнюю зоны». Целых три года ушло у Михаила Семеновича на осмысление полученного результата, его развитие и дальнейшее совершенствование. В 1906 г. появились работы «Физико-химические исследования хлорофилла» и «Адсорбционный анализ и хроматографический метод. Применение к химии хлорофилла», в которых уже содержался термин хроматография, и дано определение хроматографии. Приведем авторское изложение сущности хроматографии, которое у специалистов всегда вызывает особые эмоции: «Если петролейно-эфирный раствор хлорофилла профильтровать через столбик адсорбента (я применяю для этого, главным образом, углекислый кальций, плотно набитый в узкие стеклянные трубки), то пигменты по расположению их в адсорбционном ряду отлагаются отдельными окрашенными зонами по столбику сверху вниз, благодаря тому, что пигменты с более сильно выраженной адсорбцией вытесняют книзу слабее удерживаемые. Это разделение становится практически совершенным, если после пропускания вытяжки пигментов сквозь столбик адсорбента его промывают струёй чистого растворителя. Как лучи света в спектре, в столбике углекислого кальция закономерно располагаются

различные компоненты смеси пигментов, давая возможность своего качественного и количественного определения. Полученный таким образом препарат я называю хроматограммой, а предлагаемую методику – хроматографической». Вышесказанное позволяет заключить, что организаторы конференции не слишком отошли от истины, посвятив ее 115-летию открытия хроматографии.

Трудности жизни в годы гражданской войны, различные перипетии того времени привели к ранней смерти М.С. Цвета. Он скончался 26 июня 1919 г. в возрасте 47 лет. Достоверных источников о месте захоронения М.С. Цвета нет. По одной из версий М.С. Цвет был захоронен на кладбище Алексеевского женского монастыря. Сейчас там установлена памятная стела (кенотаф) с надписью «Ему дано открыть хроматографию – разъединяющую молекулы и объединяющую людей». Но есть некоторые свидетельства (со слов племянницы М.С. Цвета – Е.А. Лященко), что Цвет М.С. был захоронен на Чугуновском кладбище. Оба кладбища во время Великой отечественной войны были разрушены. После войны Алексеевское кладбище было частично восстановлено, а Чугуновское ликвидировано, на его месте позже был построен телецентр и Дворец спорта.

Отметим, что М.С.Цвет, будучи по образованию ботаником, не мог по достоинству оценить перспективы метода для аналитической химии и не развивал свои идеи в публикациях в журналах химического профиля. Впоследствии именно химики оценили глобальный масштаб предложенного М.С. Цветом хроматографического метода, который стал самым распространенным в аналитической химии. Как известно, 70-80% сложных смесей анализируется с применением того или иного варианта хроматографии. Благодарное человечество не забыло М.С. Цвета. Его открытие было признанным одним из 100 величайших открытий XX века. В 1972 г. в Таврическом дворце в Санкт-Петербурге был проведен Международный симпозиум, посвященный столетию М.С. Цвета. В 1978 г. в Таллине был проведён Международный симпозиум, посвященный 75-летию открытия хроматографического метода анализа. В эти дни Академия наук СССР наградила 136 ученых-хроматографистов из 20 стран мира памятными именными медалями. В 1993 г. было отмечено 90-летие хроматографии Международной конференцией в Москве и Международном симпозиуме в Санкт-Петербурге. 100-летие открытия хроматографии было отмечено Международными симпозиумами в Москве и Амстердаме. Международной медалью им. М.С. Цвета награждают за выдающиеся достижения в области хроматографии.

В настоящее время можно выделить целый ряд научных школ, развивающих хроматографические науки. Несколько школ успешно действует в Москве, например, в МГУ, ГЕОХИ РАН, ИФХЭ РАН. В МГУ

на кафедре аналитической химии, возглавляемой академиком Золотовым Ю.А., одну из школ представляет член-корреспондент РАН Шпигун О.А. Область научных интересов его школы: развитие теоретических основ и аналитическое применение ВЭЖХ и капиллярного электрофореза. В МГУ работают такие известные хроматографисты, как Ланин С.Н., предложивший адсорбционные модели удерживания в жидкостной хроматографии, Ревельский И.А., в область научных интересов которого входят хромато-масс-спектрометрия, сверхкритическая флюидная экстракция, сорбционное концентрирование. При МГУ успешно функционирует ЗАО БИОХИММАК СТ, которым руководит Староверов С.М., развивающий препаративную жидкостную хроматографию. В Лаборатории стабильных изотопов кафедры физической химии МГУ Иванов В.А. развивает теорию и практику ионного обмена. В ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН хроматографические методы разрабатываются в Лаборатории сорбционных методов Хамизовым Р.Х., Долгоносковым А.М. В ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина в хроматографической науке свой след оставили и активно трудятся такие ученые, как Буряк А.К., Калинин А.И.

Крупными классиками хроматографии, Учителями не одного поколения ученых являются Березкин В.Г., Даванков В.А. и Яшин Я.И. Профессор Даванков В.А. (ИНЭОС РАН), всемирно известный ученый, автор открытия в области стереохимии, номинант на Нобелевскую премию, награжден медалью М.С. Цвета, лауреат международных премий Chirality Gold Medal 1996, Martin Gold Medal 2006, Molecular Chirality Award 2010, Separation Science Award 2010. Им предложен новый принцип разделения энантиомеров – лигандообменная хроматография на хиральных комплексообразующих сорбентах. В Санкт-Петербурге наиболее заметными учеными, работающими в области хроматографии, признаны Москвин Л.Н., Витенберг А.Г., Зенкевич И.Г., Карцова Л.А.

В Воронеже научной школой в области хроматографии и ионного обмена руководит Селеменев В.Ф., заведующий кафедрой аналитической химии ВГУ. Селеменев В.Ф. развивает теорию ионообменных равновесных и неравновесных процессов с элементами самоорганизации при сорбции физиологически активных веществ (ФАВ). К этой научной школе можно отнести целый ряд докторов химических наук: Котову Д.Л., Калача А.В., Рудакова О.Б., Рудакову Л.В. Славинскую Г.В., Хохлова В.Ю., Зяблова А.Н., Карпова С.И. На кафедре аналитической химии ВГУ работают крупные ученые – Шапошник В.А., Васильева В.И., Бутырская Е.В. и Бобрешова О.В., основные работы которых относятся к области науки о разделении с применением мембранной электрохимии. Отдельно можно выделить Кравченко Т.А. (ВГУ), в научной школе которой изучают процессы редокс-сорбции. В основу творческих исследований проф. Котова В.В. (Воронежский государственный аграрный

университет им. императора Петра I) легли исследования ионообменных процессов, протекающих в ионитах самой различной природы от синтетических полимерных композитов до гумуса. Процессы, происходящие в системах минеральные сорбенты – продукты лесной промышленности, отражены в работах Бельчинской Л.И.

В Саратове работают такие видные ученые как Штыков С.Н. и Сумина Е.Г., они развивают принципы супрамолекулярной химии, нанохимии и нанотехнологий в химическом анализе, изучают физико-химические свойства организованных сред и возможности их применения в жидкостной хроматографии.

В Самаре известными учеными в хроматографии являются Буланова А.В., Онучак Л.А., Платонов И.А., активно работающие в области хроматографии БАВ, в применении хроматографии для экологических целей. В Нижнем Новгороде над хроматографическим анализом особо чистых веществ работает Крылов А.В. В Новосибирске можно выделить школу Барама Г.И., одного из разработчиков метода микроколоночной ВЭЖХ. К новосибирской хроматографической школе принадлежит также Сидельников В.Н., разработчик поликапиллярных колонок и способов анализа с их применением.

В Белгороде трудится Дейнека В.И., один из исследователей ФАВ хроматографическими методами в разнообразных матрицах растительного происхождения. В Кубанском университете под началом Темердашева З.А., а в области мембранных процессов – Заболоцкого В.И. и Никоненко В.В. развиваются собственные научные школы.

Таким образом, отечественная хроматография, основателем которой стал Цвет М.С., успешно развивается, и как важнейшая часть аналитической химии, и как разделы физической химии и химической технологии, ее ждут новые достижения и открытия. Желаем участникам конференции «Иониты-2017» плодотворной работы и новых идей.



# **МАТЕРИАЛЫ УСТНЫХ ДОКЛАДОВ**

## ХРОМАТОГРАФИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Буряк А.К., Кузнецова Е.С., Матюшин Д.Д.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва  
e-mail: akburyak@mail.ru*

Говоря об углеродных сорбентах в первую очередь необходимо отметить их физико-химическое применение для развития теории хроматографии.

Физико-химические характеристики адсорбции, полученные на углеродных сорбентах, позволили развивать теорию хроматографии, теорию адсорбции и даже расширить область применения хроматографии, используя ее для предсказания структур исследуемых молекул.

Первые термодинамические данные по теплотам адсорбции получены на углеродных сорбентах - активных углях еще в середине прошлого века. Однако к хроматографическим сорбентам предъявляются особые требования, такие как высокая однородность и отсутствие необратимой адсорбции аналитов. Таким требованиям удовлетворяет сорбент, называемый графитированная термическая сажа (ГТС).

Целая эпоха расцвета теоретической хроматографии связана с использованием графитированных саж, как для исследования термодинамики адсорбции, так и для проведения аналитических исследований. В первую очередь, необходимо отметить работы А.В. Киселёва [1], К.Д. Щербаковой [2] и Я.И. Яшина [3], а среди зарубежных ученых Г. Гьюшона (G. Guiochon), К. Видал-Мадьяр (C. Vidal Madjar) [4] и В. Энгевальда (W. Engewald) [5].

В этот период проведены многочисленные эксперименты по определению термодинамических характеристик адсорбции (ТХА) на графитированной термической саже для разных классов органических соединений – предельных, непредельных и ароматических и полиароматических углеводородов, ароматических и алифатических галогенуглеводородов, аминов, простых эфиров [1-5]. Выполнены исследования, позволившие выяснить закономерности хроматографического поведения сложных органических и неорганических молекул и разработаны рекомендации по проведению аналитических разделений. Была отмечена уникальная селективность данных сорбентов при разделении смесей изомеров, сильная зависимость адсорбционных характеристик от геометрического строения и «формы» адсорбата [5-6].

Исследования микропористых сорбентов, таких как активные угли, углеродные ткани и углеродные молекулярные сита имело, в основном, аналитическое применение либо использовалось для характеристики самих сорбентов [7-8].

В семидесятые годы начали активно развиваться молекулярно-статистические расчеты по предсказанию ТХА молекул разных классов на однородных поверхностях. Пионерами этих исследований в нашей стране являются А.В. Киселев и Д.П. Пошкус [1], а за рубежом Г. Гьюшон [9]. Была создана молекулярно-статистическая теория адсорбции, позволяющая предсказывать термодинамические характеристики удерживания для органических соединений разных классов на ГТС. Данная теория основана на явном вычислении конфигурационных интегралов для молекул в адсорбированном и свободном состоянии. Молекула предполагается жесткой, имеющей фиксированную геометрию, поверхность сорбента однородной, изотропной и незаряженной. Потенциальная энергия взаимодействия оценивается на основе атом-атомных потенциалов.

Опираясь на эту теорию, А.В. Киселевым был предложен новый метод уточнения структуры молекул, основанный на сопоставлении экспериментальных и расчетных параметров. Данный метод названный «хроматоскопия» успешно применялся для уточнения структуры ряда молекул.

Важным недостатком такого подхода является невозможность прямого применения этого метода к нежестким молекулам [10]. Возможным путём усовершенствования данного метода является учет внутреннего вращения молекул, с помощью современных методов вычислительной химии.

Помимо изучения структуры адсорбатов, важной областью применения этого метода является предсказание порядка элюирования соединений и, с помощью сравнения экспериментально наблюдаемой хроматограммы с результатами расчета, построение структуры неизвестных соединений. Особенно ценным такой метод является для анализа смесей изомеров, имеющих практически неотличимые масс-спектры.

С наступлением эры высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) углеродные сорбенты стали широко использоваться для изучения термодинамики сорбции из растворов и для практических исследований. В жидкостной хроматографии предъявляются особые требования к сорбентам, в первую очередь это механическая устойчивость к высоким давлениям. Поэтому для ВЭЖХ были разработаны особые углеродные сорбенты. Первым таким сорбентом был стеклоглерод, а на данный момент наиболее распространенные углеродные сорбенты для ВЭЖХ представляют собой синтезированный различными методами пористый графитированный углерод (ПГУ). Наиболее распространен коммерчески доступный ПГУ, выпускаемый фирмой Thermo Scientific под торговым названием «Hypercarb».

Сорбент хорошо подходит для одновременного разделения смесей полярных и неполярных веществ, для анализа изомеров, устойчив во всем

диапазоне рН. ПГУ широко используется в аналитической практике. Получены данные по удерживанию на данном сорбенте для многих веществ [11]: производных фенолов, бензойных кислот, гетероциклов, олигопептидов и олигосахаридов, полихробифенилов.

В настоящее время проводятся работы по развитию теории адсорбции из растворов на углеродных сорбентах с привлечением молекулярно-динамических и молекулярно-статистических методов [12-17]. Полученные результаты показывают перспективность такого подхода для предсказания времен удерживания на ПГУ. В перспективе, это должно привести к созданию нового метода построения структуры органических соединений, путем сравнения рассчитанных ТХА с экспериментально измеренными хроматографическими параметрами.

Помимо ПГУ и ГТС существуют многочисленные работы по использованию в хроматографии и других углеродных материалов – например фуллеренов и углеродных нанотрубок. Углеродные наночастицы могут использоваться в качестве неподвижной фазы как непосредственно, так и в привитом к силикагелю виде. Однако пока их использование не дало принципиально новых результатов и в докладе эта тема не будет рассмотрена.

### Список литературы

1. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384 с.
2. Kiselev A.V., Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // *Journal of Chromatography A*. 1984. Vol. 292. Issue 1. pp. 97-103.
3. Киселев А. В., Яшин Я. И. // *Журнал физической химии*. 1966. Т. 40. №. 1-4. С. 429.
4. Vidal-Madjar C., Bekassy S., Gonnord M.F., [et al.] // *Analytical Chemistry* 1997. Vol. 49. Issue 6. pp. 768-772.
5. Engewald W., Pörschmann J., Welsch T. // *Chromatographia*. 1990. Vol. 30. Issue 9, pp. 537–542.
6. Buryak A.K. // *Russ Chem Rev*. 2002. Vol. 71(8). pp. 695-706.
7. Гвоздович Т.Н., Киселев А.В., Яшин. Я.И. // *Нефтехимия* 1968 Т. 8 С. 476-482.
8. Кудашева Ф.Х., Гуськов В.Ю, Валинурова Э.Р. Адсорбция. Теория и практика: монография. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – 208 с.
9. Vidal-Madjar C., Gonnord M.F., Guiochon G. // *Journal of Colloid and Interface Science* 1975. Vol. 52. Issue 1. pp. 102-119.
10. Son J.H., Rybolt T.R. // *Graphene*. 2013. Vol. 2 Issue 01. pp. 18-34.
11. West C., Elfakir C., Lafosse M. // *Journal of Chromatography A*. 2010. Vol. 1217. Issue 19. pp. 3201-3216.
12. Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2011. Vol. 383. Issues 1-3. pp. 73–79.

13. Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 616-626.
14. Милюшкин А.Л., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 3. С. 379-389.
15. Милюшкин А.Л., Лактюшина А.А., Буряк А.К. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. Вып. 1 С. 56-61.
16. Матюшин Д.Д., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. Вып. 2. С. 204-211.
17. Hanai T., Homma H. // Analytical and bioanalytical chemistry. 2008. Vol. 390. Issue 1. pp. 369-375.

## 2

### **БЕЗРЕАГЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ pH-КОРРЕКЦИИ ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

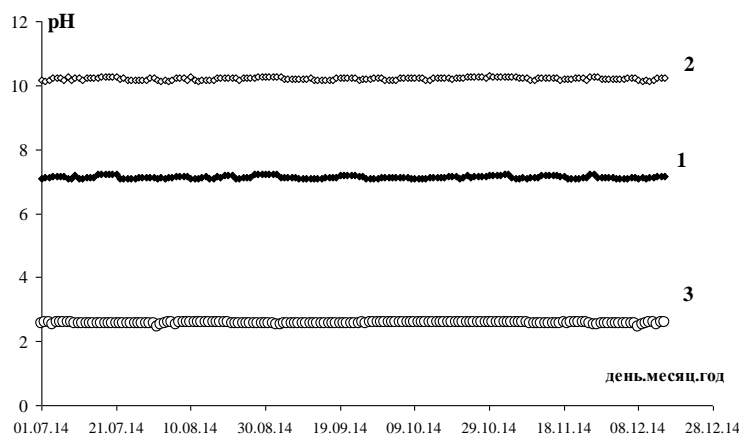
Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Мельников С.С.,  
Утин С.В., Ачох А.Р., Етеревскова С.И.  
*Кубанский государственный университет, Краснодар,  
e-mail: vizab@chem.kubsu.ru*

Коррекция pH природных вод и технологических растворов является одной из распространенных технологий в химической промышленности и водоподготовке. По сравнению с традиционными химическими методами безреагентные электромембранные технологии позволяют избежать использования кислот и щелочей и загрязнения обрабатываемых растворов балластными ионами. Работа направлена на разработку биполярных мембран, содержащих каталитические добавки и имеющих улучшенные характеристики, для дальнейшего развития теории гетерогенного и гомогенного катализа на заряженных границах раздела при поляризации постоянным током и на разработку процессов коррекции pH в электродиализаторах с биполярными мембранами.

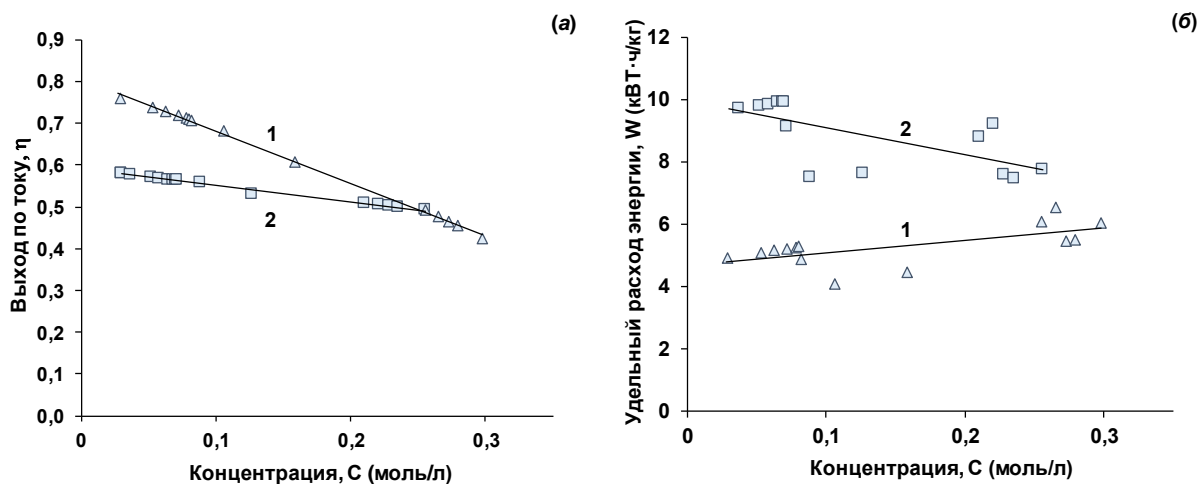
На рис. 1 представлены результаты промышленных испытаний электродиализатора с биполярными мембранами производительностью 15 м<sup>3</sup>/ч в составе бароэлектромембранной установки получения деионизованной воды в производстве упрочненных химических волокон.

Другим примером использования этого электромембранного процесса является коррекция pH технологических растворов в производстве упрочненных арамидных волокон (рис. 2).

Как видно из рис. 2, электродиализ с биполярными мембранами позволяет получать гидроксид лития и соляную кислоту из водно-органических растворов хлорида лития, содержащих ДМАА и ИБС.



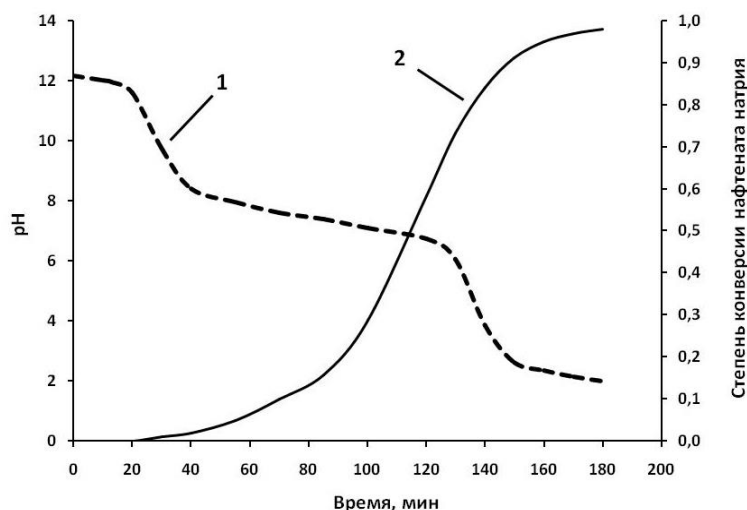
**Рис. 1.** Зависимость рН обработанной воды от времени работы электродиализатора. 1 – начальное значение рН, 2 – значение рН на выходе из щелочных камер электродиализатора, 3 – значение рН на выходе из кислотных камер электродиализатора.



**Рис. 2.** Зависимость дифференциального выхода по току соляной кислоты (1) и гидроксида лития (2) (а) и удельного расхода энергии при их получении (б) от концентрации гидроксида лития или соляной кислоты из растворов, содержащих диметилацетамид, изобутиловый спирт и хлорид лития.

Такая же технология может быть использована при выделении нафтеновых кислот из технологических растворов, полученных при раскислении нефти и нефтепродуктов. Основным способом получения нафтеновых кислот является их выделение из нефтепродуктов выщелачиванием. Недостатком способа является необходимость использования для очистки нефти и нефтепродуктов химических реагентов – щелочей и минеральных кислот и образование при этом высокоминерализованных стоков (в основном раствора сульфата натрия). В биполярном электролизе водный раствор солей щелочных металлов и нафтеновых кислот, образовавшийся после обработки нефти или нефтепродуктов раствором щелочи, с концентрацией 10-15 %, подвергается электролизу с чередующимися биполярными и катионообменными мембранами, где при протекании электрического

тока в биполярной мембране генерируются ионы водорода, а катионы щелочного металла через катионообменную мембрану мигрируют в смежные щелочные камеры. При достижении рН образования слабых нерастворимых нафтеновых кислот ( $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ ) они отделяются от водного раствора солей в виде верхнего более легкого слоя (с плотностью около 0,9 г/мл). При значении  $\text{pH} = 2$ , происходит полная конверсия нафтеновых кислот (рис. 3).



**Рис. 3.** Зависимость pH от времени электродиализа (1) и зависимость степени конверсии нафтеновых кислот от времени электродиализной обработки раствора нафтенов натрия (2).

Водный раствор солей нафтеновых кислот и водонерастворимый слой нафтеновых кислот образуют гетерогенную двухслойную жидкую систему. Верхний слой нафтеновых кислот отводится и используется для получения новых продуктов, нижний слой — водный слой нафтеновых солей направляется повторно на электродиализ. В смежных камерах, образованных анионообменной стороной биполярных мембран и катионообменными мембранами, гидроксил-ионы, поступающие из биполярной мембраны и катионы щелочных металлов, мигрирующие из исходного раствора мылонафта, образуют щелочь. Далее щелочь возвращается на очистку нефти или нефтепродуктов и весь технологический цикл повторяется.

Преимуществом электродиализной технологии является безреагентность и энергоэффективность в сравнении с традиционными методами, требующими применения значительного количества кислот и щелочей и образования вредных стоков.

*Настоящая работа выполнена при поддержке государственного заказа  
Министерства образования и науки Российской Федерации, проект  
№ 10.3091.2017 / ПЧ.*

### ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Карцова Л.А., Бессонова Е.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
e-mail: kartsova@gmail.com*

В последние годы отмечен активный интерес к применению ионных жидкостей (ИЖ) в методах разделения (газовая хроматография, ВЭЖХ, гидрофильная хроматография, капиллярный электрофорез) и процессах концентрирования, что обусловлено их уникальными свойствами: широкий диапазон жидкого состояния, низкая летучесть, высокая термическая и химическая стабильность, способность растворять множество органических и неорганических соединений. ИЖ могут выступать как двойные модификаторы с катионным и анионным характером. Многослойная абсорбция ИЖ влияет на удерживание ионогенных аналитов. Введение ИЖ в состав подвижной фазы может приводить к изменению доминирующего механизма разделения аналитов.

В газовой и жидкостной хроматографии их используют как компоненты подвижных и неподвижных фаз, а в капиллярном электрофорезе – в составе фонового электролита, вызывая динамическую модификацию стенок кварцевого капилляра, обращая электроосмотический поток и предотвращая адсорбцию основных аналитов.

Особый интерес представляют имидазолиевые ИЖ с большим алкильным радикалом. В зависимости от их концентрации в составе подвижной фазы или фономом электролите они могут выполнять разные функции: при концентрациях, ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), формировать динамические покрытия и/или взаимодействовать с аналитами с образованием ионных пар; превышение ККМ обеспечивает формирование псевдостационарной фазы, способствующей разделению аналитов (белков и аминокислот, основных лекарственных препаратов, алкалоидов, антибиотиков, антидепрессантов,  $\beta$ -адреноблокаторов, белков и т.д.) с высокой селективностью.

Применение различных вариантов *on-line* концентрирования с участием ионных жидкостей позволяет достичь пределы обнаружения аналитов, сопоставимые с их концентрациями в биологических жидкостях. Эти и другие вопросы применения ИЖ в методах разделения рассмотрены в данном докладе.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-03-00735-а  
и 16-03-00791-а с использованием оборудования Ресурсного  
образовательного центра, Научный Парк, СПбГУ.*



**НОВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ  
6-МЕТИЛХИНОЛИНА  
В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ  
ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Шашков М.В., Сидельников В.Н.

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сиб. Отд. РАН, Новосибирск  
Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск  
e-mail: shashkov@catalysis.ru*

Неподвижные жидкие фазы (НЖФ) на основе ионных жидкостей (ИЖ) представляют собой новый класс материалов для газожидкостной капиллярной хроматографии. Их высокая полярность при высокой термостабильности, а также уникальная селективность к различным классам полярных веществ, позволяют расширить круг задач, решаемых газовой хроматографией [1]. Недавно на рынке появились первые коммерческие образцы колонок с неподвижной жидкой фазой (НЖФ) на основе ИЖ в широком диапазоне полярностей от 59 (полярные) до 111 (чрезвычайно-полярные). По химической природе данные НЖФ представляют собой дикатионные ИЖ на основе алкилфосфониевых и алкилимидазолиевых катионов. Эти фазы показывают хорошую селективность для легких ароматических соединений и эфиров жирных кислот [2].

Появление нового класса НЖФ стимулирует развитие данного направления и поиск других видов ИЖ с целью возможного выявления характеристик, полезных для решения различных задач разделения. Ранее нами были исследованы колонки с фазами на основе пиридиниевых катионов и функционализированных имидазолиевых, (например ИЖ на основе цианопропил-имидазолиевых катионов) [3]. Они показали ряд уникальных свойств и преимуществ и показано их успешное применение для разделения сложных смесей методами ГХ/ГХ и ГХ/МС.

В настоящей работе приведены результаты исследования колонок с НЖФ на основе ИЖ с 6-метилхинолиновым катионом. Ранее ИЖ с данной структурой в хроматографии не использовали. Благодаря наличию дополнительной конденсированной ароматической группы данные НЖФ обладают новыми свойствами, особенно при разделении ароматических соединений с полярными заместителями. В работе приведены данные по исследованию ряда алкилзамещенных ИЖ, а также цианопропилзамещенной ИЖ на основе 6-метилхинолина. Селективность данных ИЖ измерена по методу линейной зависимости свободной энергии (Абрахама). Показано влияние длины алкильной группы в N-положении хинолинового кольца на селективность. Сравнение селективности изучаемых хинолиновых ИЖ с имидазолевыми и пиридиниевыми ИЖ

показали ряд отличий, в особенности по параметрам  $\pi$ - $\pi$  и  $n$ - $\pi$ -взаимодействий. Термостабильность данных ИЖ изучена путем измерения фонового тока при подключении к хроматографу. Для ряда колонок получены примеры разделения тестовых смесей содержащих кислород-содержащих и ароматических соединений, а также разделения сложных смесей реальных объектов.

### Список литературы

1. Sharma P. S., Payagala et al // Anal. Chem. 2009. V. 81. P. 160–173
2. Supelco Ionic Liquid GC Column, Introduction to Technology // Sigma-Aldrich, 2012
3. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., // J. Chromatogr. A. – 2013. – V.1309.– P.56-63.

## 5

### ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН И ПУЛЬСИРУЮЩИХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ МАССОПЕРЕНОСА И СНИЖЕНИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Никоненко В.В.<sup>1</sup>, Андреева М.А.<sup>1</sup>, Зырянова С.В.<sup>1</sup>, Бутыльский Д.Ю.<sup>1</sup>,  
Узденова А.М.<sup>2</sup>

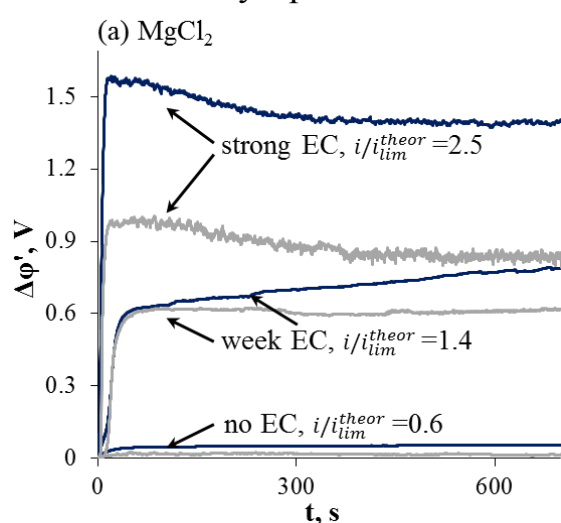
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Карачаево-Черкесский университет им. У.Д. Алиева

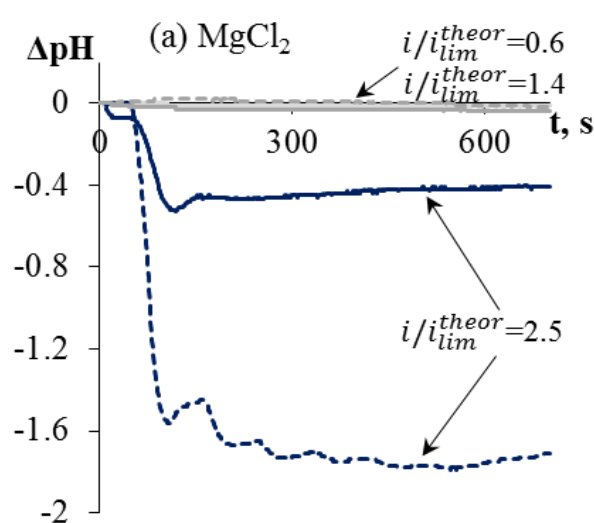
*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru*

Основными сдерживающими факторами для более широкого применения электролиза в водоподготовке, переработке пищевых продуктов и в ряде других приложений являются низкая скорость массопереноса в разбавленных растворах и образование минеральных и/или органических отложений на поверхности и в объеме мембраны (фаулинг). В данной работе представлены результаты исследования возможности использования двух подходов (модификация поверхности ионообменных мембран (ИОМ) и пульсирующие электрические поля (ПЭП)) для решения снижения ограничений, наложенных этими факторами. Изучается случай, когда осадок образуется на поверхности ИОМ со стороны камер обессоливания (КО) вследствие взаимодействия ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  с ионами  $OH^-$ , генерируемыми на границе катионообменной мембраны, с образованием труднорастворимых гидроксидов. Такие осадки в КО электролизных аппаратов были экспериментально обнаружены при переработке раствора, моделирующего минеральный состав молока [1], а также раствора хлорида меди, моделирующего сточную воду гальванического производства [2].

Модификация поверхности гетерогенной мембраны МК-40 тонкой пленкой МФ-4СК направлена на интенсификацию электроконвекции и снижение скорости генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Поверхность модифицированной мембраны МК-40<sub>MOD</sub> менее гидрофильна, она оптимизирует распределение линий тока у поверхности, стимулируя тем самым электроконвекцию. Снижение концентрационной поляризации вследствие устранения участков с очень высокой локальной плотностью тока и роста электроконвекции вызывает уменьшение скорости разложения воды и потока ионов  $\text{OH}^-$  в раствор навстречу ионам  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Режим ПЭП, в котором наложение импульса тока или скачка потенциала чередуется с паузой, в течение которой электрический ток отсутствует, позволяет снизить скорость осадкообразования или совсем его устранить.



**Рис. 1.** Хронопотенциограммы МК-40 (темно-синие линии) и МК-40<sub>MOD</sub> (светло-серые линии) в 0.04 М растворе  $\text{MgCl}_2$  при  $i/i_{lim}^{th} = 0.6, 1.4$  и  $2.5$

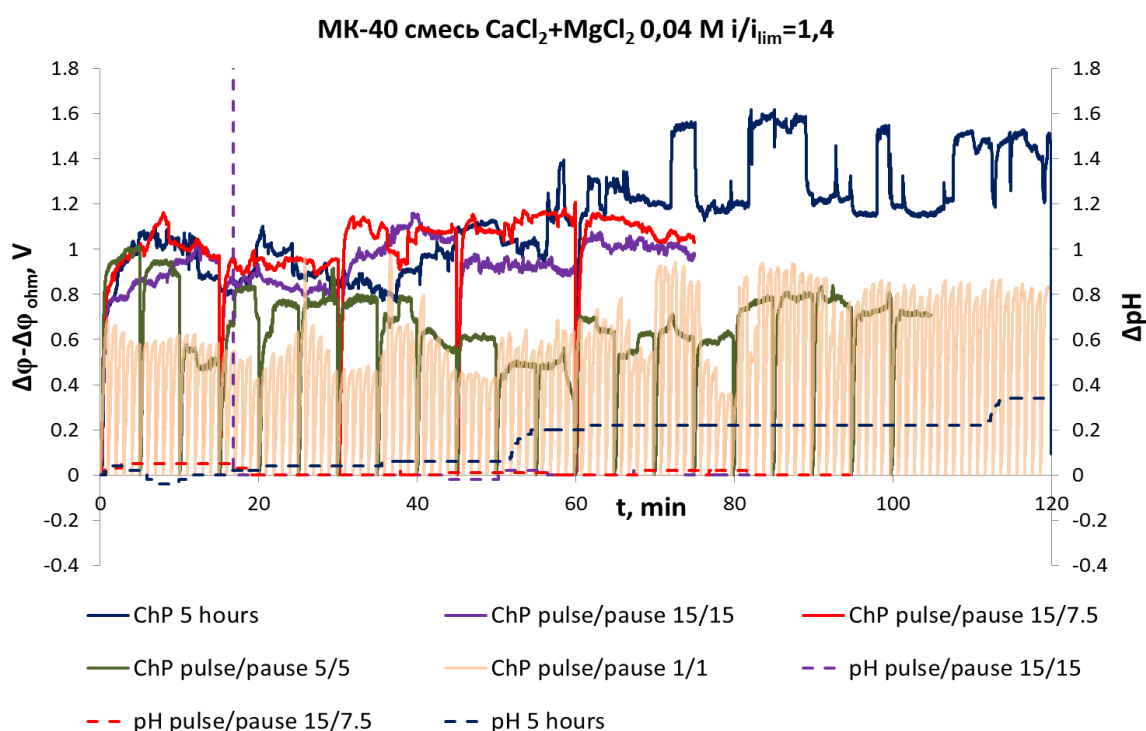


**Рис. 2.** Временная зависимость разности pH растворов на выходе и входе КО, образованной мембранами МК-40 (сплошные линии) или МК-40<sub>MOD</sub> (прерывистые линии) и мембраной AMX-SB в 0.04 М растворе  $\text{MgCl}_2$

При обессоливании 0.04 М раствора  $\text{MgCl}_2$  величина скачка потенциала на модифицированной мембране МК-40<sub>MOD</sub> существенно меньше, чем на исходной МК-40 при той же плотности тока (рис. 1). Формирование осадка происходит только на мембране МК-40 в диапазоне постоянных плотностей тока от  $1.1 i_{lim}$  до  $1.4 i_{lim}$ . В этом диапазоне токов электроконвекция еще не является достаточно интенсивной, а на анионообменной мембране еще не достигнута предельная плотность тока, вследствие чего разложение воды у ее поверхности почти не происходит. pH раствора в ядре канала близок к нейтральному, что не исключает подщелачивания раствора у поверхности МК-40. При более высоких токах, два фактора, интенсивная электроконвекция и подкисление раствора (рис. 2), вызванное генерацией ионов  $\text{H}^+$  у поверхности анионообменной мембраны, обеспечивают устойчивый процесс ЭД без осадкообразования. В случае МК-40<sub>MOD</sub> степень подкисления раствора в КО заметно больше,

что свидетельствует о меньшей скорости разложения воды у поверхности этой мембраны по сравнению в МК-40.

В случае, когда обессоливается раствор, имитирующий минеральный состав молока ( $0.04 \text{ M CaCl}_2 + 0.04 \text{ M MgCl}_2$ ), осадок на МК-40 образуется при  $i_{\text{lim}} < i < 2.3 i_{\text{lim}}$  (рис. 3). Однако, скорость образования осадка (о которой можно судить по скорости подъема скачка потенциала во времени), существенно снижается при использовании режима ПЭП. Такой режим позволяет снизить скачок потенциала более чем вдвое и добиться квазистационарного состояния системы, при котором формируется неустойчивый периодически разрушающийся осадок.



**Рис. 3.** Хронопотенциграммы (сплошные кривые) мембраны МК-40 и зависимости рН обессоленного раствора от времени (прерывистые кривые) в режиме пульсирующего тока при обессоливании раствора, моделирующего минеральный состав молока,  $i = 1.4 i_{\text{lim}}$ . Длительность импульсов и пауз в мин. указана на рисунке

Исследование роста скорости массопереноса проведено в режиме ПЭП, когда в течение времени  $T_{\text{on}}$  подается постоянное напряжение, а во время паузы  $T_{\text{off}}$  плотность тока равна нулю. В этом случае при допредельных токах максимальный прирост усредненной во времени плотности тока,  $i_{\text{av}}$ , составляет около 13% при частотах  $f > 10$  Гц и коэффициенте заполнения цикла  $a = 1/4$ , что согласуется с ранее полученными результатами [3]. При сверхпредельных токах прирост  $i_{\text{av}}$  может составить 33% при  $f \approx 10$  Гц и  $a = 1/2$ . 2D моделирование с использованием уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса дает результаты, качественно хорошо согласующиеся с экспериментом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России,  
проект ФЦП № RFMEFI58617X0053.*

### Список литературы

1. Mikhaylin S., Nikonenko V., Pourcelly G., Bazinet L. // J. Membrane Sci. 468 (2014) 389.
2. Желонкина Е.А., Шишкина С.В., Михайлова И.Ю., Ананченко Б.А. // Мембраны и мембранные технологии, 2017, в печати.
3. Sistat P., Huguet P., Ruiz B., Pourcelly G., Mareev S.A., Nikonenko V.V. // Electrochimica Acta 164 (2015) 267.

## 6

### ПЕРЕГРЕТЫЕ РАСТВОРЫ В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ИОННОМ ОБМЕНЕ

Иванов В.А., Карпюк Е.А., Гаврилина О.Т., Каргов С.И.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru*

В экстракции и хроматографии, а также при проведении ряда химических процессов успешно и широко используют перегретую воду. Перегретой водой при этом называют жидкую воду при повышенном давлении с температурой выше температуры кипения при нормальном давлении и ниже критической температуры. Интерес к использованию перегретой воды вызван тем, что при повышении температуры диэлектрическая проницаемость воды значительно снижается, так что при температурах выше 373 К свойства воды приближаются к свойствам некоторых органических жидкостей или водно-органических растворов. Поэтому в хроматографии при использовании перегретой воды можно добиваться тех же эффектов, что при использовании органических жидкостей в качестве элюирующих растворов. В ионном обмене в основном работают при комнатных температурах. В двухтемпературных же ионообменных процессах [1, 2] до сих пор использование температур выше 373 К не обсуждалось.

В настоящей работе исследована возможность использования перегретых растворов в двухтемпературном процессе очистки хлорида натрия от двухзарядных ионов.

На рис. 1 представлены зависимость коэффициента равновесия

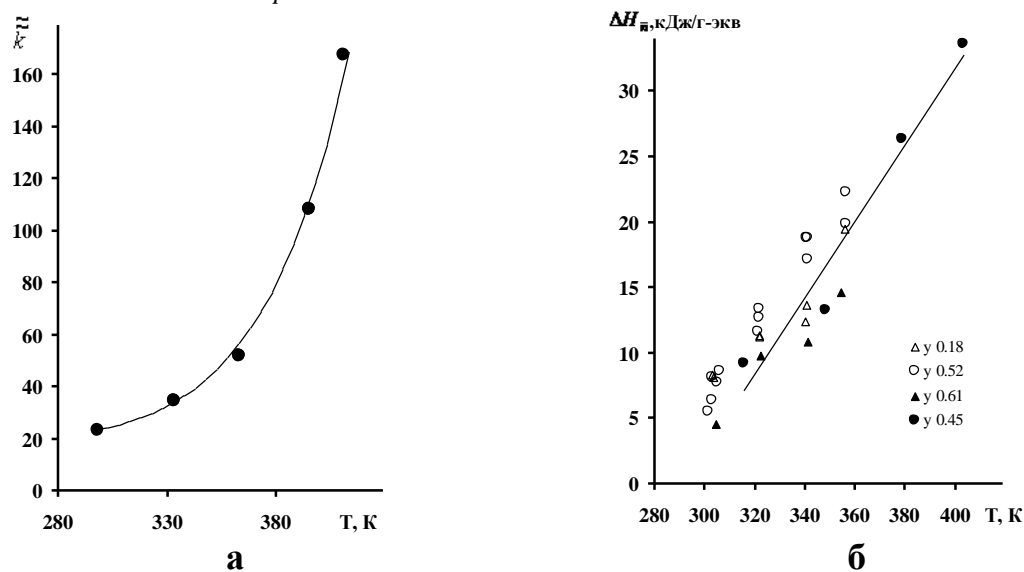
$$\tilde{k} = \frac{y_M^{1/2}}{y_{Na}} \cdot \frac{c_{Na}}{c_M^{1/2}} \quad \text{обмена } Ni^{2+} - Na^+ \text{ полиметакриловом катионите КБ-4П2}$$

и дифференциальной энтальпии  $\Delta H_{\bar{n}}$  от температуры. Эти величины связаны (без учета коэффициентов активности электролитов растворе) соотношением

$$\left(\frac{\partial \ln \tilde{k}}{\partial T}\right)_{p, \bar{n}} = \frac{\Delta H_{\bar{n}}}{RT^2} \quad (\text{символ } \bar{n} - \text{обозначает постоянство состава ионита}).$$

Аналогичные данные получены при обмене ионов  $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+$ . Эти данные показали значительный рост селективности катионитов полиакрилового и полиметакрилового типов и дифференциальной энтальпии с температурой, в том числе и при температурах выше 373 К. Наиболее сильные эффекты проявляются для ионов  $\text{Ni}^{+2} - \text{Na}^+$ . Линейные зависимости  $\Delta H_{\bar{n}}$  от температуры свидетельствуют о постоянстве изменения теплоемкости

$$\text{реакции } \Delta C_{p, \bar{n}} = \left(\frac{\partial \Delta H_{\bar{n}}}{\partial T}\right)_p.$$



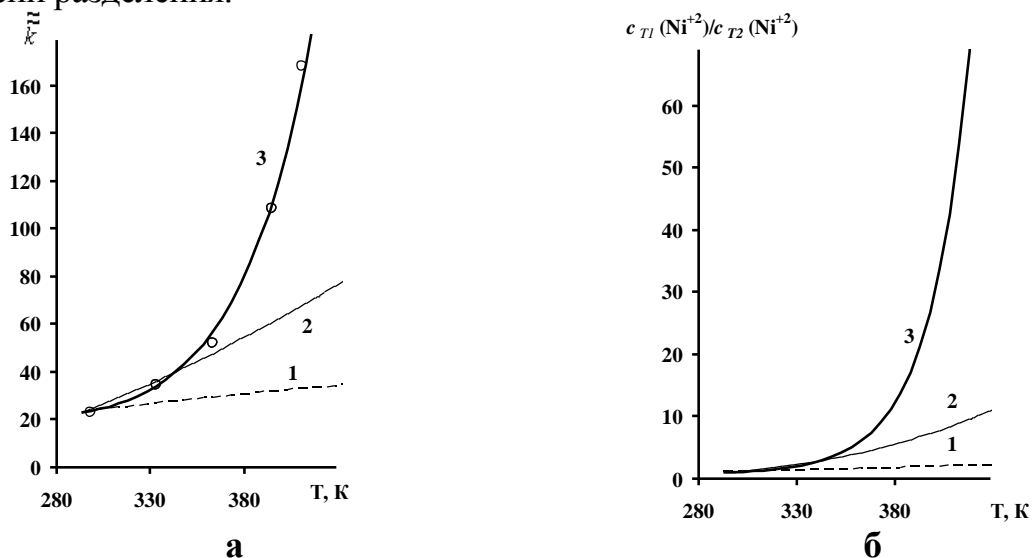
**Рис. 1.** Зависимость  $\tilde{k}$  при  $y_{\text{Ni}}=0.45$  (а) и  $\Delta H_{\bar{n}}$  ( $y_{\text{Ni}}$  приведена на графике) (б) обмена ионов  $\text{Ni}^{2+}-\text{Na}^+$  от температуры на катионите КБ-4П2.

Значительный рост  $\Delta H_{\bar{n}}$  с температурой может играть существенную роль в процессах безреагентной двухтемпературной очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов от примеси двухзарядных ионов. Примером такого процесса может служить двухтемпературная очистка концентрированного раствора хлорида натрия от двухзарядных ионов на полиметакриловом катионите. В этом процессе через колонну с ионитом непрерывно пропускается раствор и периодически в определенные моменты изменяется температура. При повышении температуры концентрация ионов двухзарядных ионов в растворе понижается за счет увеличения селективности ионита, а при последующем охлаждении колонны селективность ионита снижается, избыточно сорбированные ионитом двухзарядные ионы вновь переходят в раствор и в результате ионит регенерируется.

Полученные равновесные данные позволяют прогнозировать роль температуры в процессе двухтемпературного разделения. На рис. 2 показаны результаты расчетов зависимости  $\tilde{k}$  для системы  $\text{Ni}^{+2}-\text{Na}^+$  и глубины очистки

NaCl от ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на катионите КБ-4П2 с учетом зависимости энтальпии от температуры (зависимость 3) и аналогичные зависимости, рассчитанные в предположении постоянства  $\Delta H_{\bar{n}}$ , соответствующих температуре 293 К (зависимость 1) и средней величине  $\Delta H_{\bar{n}}$  для интервала температур 293-333 К (зависимость 2). Рассчитывая зависимости 1 и 2, имели в виду, что при оценке влияния температуры достаточно часто пользуются калориметрическими величинами энтальпии ионного обмена, измеряемой при температуре  $\sim 293$  К или рассчитываемыми по изобаре Вант-Гоффа из экспериментальных равновесных данных при двух значениях температуры.

Видно, что увеличение эндотермичности реакции ионного обмена с температурой оказывает очень существенный вклад в возрастание селективности ионита к двухзарядному иону и глубину очистки в процессах ионообменного разделения. Наиболее значительно это влияние в области перегретых растворов. Если не учитывать зависимость  $\Delta H_{\bar{n}}$  от температуры, то два других широко применяемых способа оценки дадут многократно заниженные результаты. Увеличение верхней температурной границы при двухтемпературном разделении приводит к очень резкому возрастанию степени разделения.



**Рис. 2.** Зависимости коэффициента равновесия (а) и  $c_{T_1}(\text{Ni}^{2+})/c_{T_2}(\text{Ni}^{2+})$  (б) от  $T_2$  для реакции обмена ионов  $\text{Ni}^{2+}\text{-Na}^+$  на катионите КБ-4П2  $y \sim 0.5$ , рассчитанные при  $\Delta H_{\bar{n}} = 3.0$  кДж/г-экв (1),  $\Delta H_{\bar{n}} = 9.2$  кДж/г-экв (2), с учетом зависимости  $\Delta H_{\bar{n}}$  от температуры при  $\Delta_r C_p = 258$  Дж/г-экв·К (3) и экспериментальные значения (маркеры).

### Список литературы

1. Ivanov V., Timofeevskaya V., Gorshkov V. // Reactive and Functional Polymers. 1992. Vol. 17, No. 1. P. 101–107. G
2. Khamizov R. Kh., Ivanov V.A., Madani A.A. // React. Func. Polym. 2010. V. 70. No 8. P. 521–530.
3. Иванов В.А., Гавлина О.Т., Илюхина Е.А., Горшков В.И. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 11. С. 1927–1931.

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Красиков В.Д., Малахова И.И.

*ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук (ИВС РАН), Санкт-Петербург  
e-mail: lenchrom@hq.macro.ru*

Эволюция хроматографических методов в XX веке (прежде всего возникновение высокоэффективного варианта жидкостной хроматографии - ВЭЖХ) нашла свое отражение и в разделении ионов металлов. В настоящее время вполне оформилось научное направление, представляющее собой высокоэффективную разновидность более общего метода ионнообменной хроматографии, в виде высокоэффективной комплексообразовательной хроматография ионов металлов (High-performance Chelation ion chromatography) ВЭКХИ [1]. Этот метод основывается на принципах координационной химии и связан с образованием внутрикомплексных соединений или хелатов между модифицированной неподвижной фазой и аналитом.

Использование комплексообразующих агентов при адсорбции и экстракции на неподвижных фазах широко применяется в настоящее время [2, 3]. Известны хроматографические приемы, использующие комплексообразующие или хелатообразующие лиганды путем их добавления в элюент, например, в варианте ионной [4] или обратнофазной ВЭЖХ [5]. В отличие от этих методов в ВЭКХИ хелатирующие лиганды иммобилизованы на поверхности твердой фазы.

Первые значительные успехи в этой области связаны с появлением ионообменных смол, обладающих выраженными комплексообразующими свойствами за счет первичных и вторичных аминогрупп в анионообменниках и карбоксильных групп в катионообменниках.

Правильный выбор функциональных групп имеет первостепенное значение для ВЭКХИ. Иммобилизованные лиганды обычно включают в свои координационные центры следующие функциональные группы: *-ОН*, *-СООН*, *-NH<sub>2</sub>* и др. Координационные центры в сумме содержат два и более донорных атома (*O*, *N*, *S*). [6] Отрицательно заряженные лиганды или производные различных органических кислот (иминодиуксусная, аминофосфоновая, салициловая, аминокарбоксильная и др.) лучше всего удовлетворяет требованиям по наличию специфического отрицательного заряда и быстрой кинетики комплексообразования в ВЭКХИ.

Таким образом, современное состояние дел с использованием бидентатных хиральных агентов в варианте ВЭКХИ указывает на перспективность этого метода не только в вариантах ВЭЖХ, но и ВЭТСХ ионов переходных металлов. Одним из направлений развития данной тематики, связанной с разработкой планарных тестов анализа биогенных



переходных металлов, является применение принципа ВЭКХИ в планарных системах для скрининга биологических жидкостей.

Для увеличения селективности хроматографического разделения в работе использован прием по обеспечению многоточечной координации ионов переходных металлов относительно полидентатных функциональных хелатных групп адсорбента. В качестве хелатных групп (обеспечивающих специфические взаимодействия и тем самым, высокую селективность разделения) использовали карбоксильные группы имидодиюксусной кислоты (ИДУК).

В докладе освещено современное состояние ионной хроматографии в варианте комплексообразующей хроматографии при высокоэффективном разделении ионов металлов. Кратко рассмотрены возможности хиральной экстракции ионов переходных металлов с образованием металлополимерных комплексов. Методом ВЭКХИ на нерегулярных силикатных и монолитных кремнеземных и полимерных сорбентах разработаны способы группового анализа биометаллов - Cu(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III) в режиме ВЭЖХ динамической и капельной планарной хроматографии. Проанализирована корреляция фактора удерживания с физико-химическими параметрами неподвижных и подвижных фаз в режиме капельной и динамической ВЭТСХ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00923.*

### **Список литературы**

1. П. Нестеренко, Ф. Джонс, Б. Полл, Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов. Москва, Техносфера, 2013. 312 с.
2. К.М. Олышанова, В.Д. Копылова, Н.М. Морозова. Осадочная хроматография. Москва, Изд. Акад. Наук СССР, 1963, 104 с.
3. M.L. Dietz, E.P. Horwitz, A.H. Bond, Extraction Chromatography: Progress and Opportunities, in Metal-ion Separation and Preconcentration. Progress and Opportunities, ed. A.H. Bond, M.L. Dietz, R.D. Rogers, American Chemical Society, Washington, 1999, Chapter
4. Щеглова Н.В., Попова Т.В. Ионная хроматография в координационной химии, Вестник Марийского государственного университета. 2012. №8.С.28-31.
5. Gritti F., Guiochon G. // Journal of chromatography A, Inc. V. 1041 № 1-2. 2004. P. 63-75.
6. В.А. Даванков, Д. Навратил, Х. Уолтон, Лигандообменная хроматография. Москва, Мир. 1989. 294 с.

## МИКРОФЛЮИДНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СРЕД

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И.

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева», Самара, Россия, e-mail: pia@ssau.ru*

Доминирующими тенденциями современного аналитического приборостроения являются миниатюризация, автоматизация, гибридизация и внедрение нанотехнологий, что отражает общие тенденции развития микроэлектроники, вычислительной техники и информационных технологий, лавинообразно разрастающихся в последние десятилетия. Создание подобных аналитических миниприборов во многом обусловлено и необходимостью получения результатов анализа на месте отбора проб в реальном времени для последующего их использования при принятии оперативных решений, что особенно актуально для проведения мониторинга газовых сред.

В рамках данной работы разработаны микрохроматографические модули, в том числе предназначенные для определения летучих углеводородов в воздухе. Конструкция данного модуля включает микродозатор газовых проб на плоскости, хроматографическую микроколону на плоскости, заполненную частицами оксида алюминия, и термокаталитический микродетектор. Разработанный электронный блок позволяет управлять режимом работы, получать аналитический сигнала сигнал и передавать данные на персональный компьютер посредством беспроводной связи. Микрохроматограф обеспечивает возможность проводить анализ газовых сред в автоматическом режиме на конкретном месте, а также может использоваться как переносной.

Проведено сравнение разработанной микрохроматографической системы со стационарным лабораторным газовым хроматографом Кристалл 5000 с пламенно-ионизационным детектором на примере определения содержания легких углеводородов в промышленных выбросах ряда предприятий Самарской области с использованием стандартной методики. В первом случае анализ проводили непосредственно на месте выброса, во втором – анализируемые пробы воздуха с использованием одноразовых пробоотборников доставляли в лабораторию. Оба способа показали сопоставимые пределы обнаружения и метрологические характеристики анализа. Однако при реализации стандартной методики получены заниженные результаты содержания легких углеводородов по сравнению с анализом «на месте», что может быть связано с погрешностью отбора пробы и потерями при транспортировке. Время анализа от отбора пробы до получения результатов сократилось от 2-5 часов до 2-5 минут, что является

немаловажным фактором при проведении экологического мониторинга и предупреждении загрязнения окружающей среды в режиме реального времени.

## 9

### **РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ АМФОЛИТОВ**

Письменская Н.Д., Сарапулова В.В., Арзаняева Л.А., Клевцова А.В.,  
Кононенко Н.А.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», [n\\_pismen@mail.ru](mailto:n_pismen@mail.ru)*

Одним из значимых трендов «зеленой» экономики является извлечение ценных компонентов из сточных вод и других отходов пищевых, фармацевтических и химических производств. Среди этих веществ фосфаты; пептиды и аминокислоты, обладающие антираковой, антидиабетной, иммуномодулирующей активностью; антоцианы, имеющие антиоксидантную активность; многоосновные карбоновые кислоты, являющиеся прекурсорами для производства биоразлагаемых полимеров и т.д. Круг таких веществ весьма широк. Большая их часть является амфолитами: химическое строение и электрический заряд этих веществ зависят от рН среды вследствие их способности участвовать в реакциях протонирования-депротонирования. Применение ионообменных мембран в составе электродиализных, диализных, электрофоретических модулей для деминерализации, концентрирования, фракционирования амфолитов является особенно привлекательным, так как позволяет использовать не только различие в подвижности частиц, но и в знаке и величине их электрического заряда. Данная работа посвящена анализу влияния природы амфолита на структуру и транспортные характеристики анионообменных мембран (АОМ).

Предложена модель, которая рассматривает АОМ как гомогенный заряженный гель. Модель предполагает протекание во внешнем и внутреннем растворе реакций протонирования-депротонирования, равновесное распределение ионов между АОМ и раствором, соблюдение условия электронейтральности во внешнем растворе и в гелевой фазе. Считается, что концентрация иона  $H^+$  в гелевой фазе незначительна, поскольку он является одним из коионов. Проведенные расчеты (рис. 1) показывают, что рН внутреннего раствора АОМ растет с разбавлением внешнего раствора. Одновременно с ростом рН в гелевой фазе АОМ имеет место увеличение доли двухзарядных ионов и уменьшение доли однозарядных ионов. Эффект заметно усиливается в разбавленных растворах ( $C < 0.1$  М). Получены прямые доказательства увеличения рН внутреннего раствора АОС и АОМ по сравнению с внешним амфолит содержащим раствором (рис. 2). Например, в случае мембраны АМХ сдвиг рН

по сравнению с равновесным раствором 0.01 М КНТ (рН = 3.6) составляет 5 единиц. Из данных, полученных для других ионообменных материалов, следует, что рН внутреннего раствора АОМ на 3 и более единиц выше по сравнению с рН внешнего амфолит содержащего раствора. В качестве цветового индикатора использованы антоцианы, строение которых и цвет (рис. 2а) меняется в зависимости от рН среды.

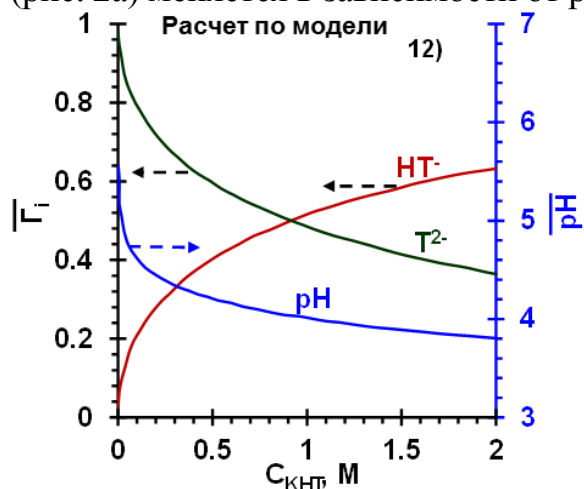


Рис. 1. Эквивалентные доли  $\text{HT}^-$ ,  $\text{T}^{2-}$  и рН внутреннего раствора АОМ как функции концентрации внешнего раствора КНТ (рН=3.6)

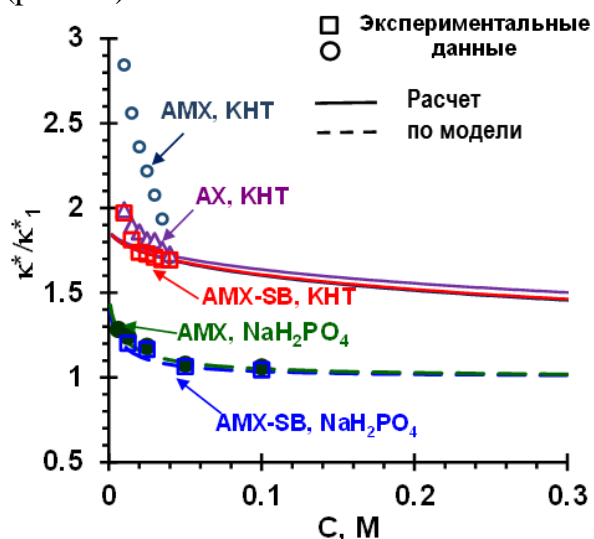


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной электропроводности АОМ ( $\kappa^*$ ), нормированной на ее электропроводность в однозарядной форме ( $\kappa_1^*$ ) амфолита

в области разбавленных растворов. Установлено, что толщина АОМ заметно растет во время их пребывания в растворах, которые содержат амфолиты, характеризующиеся высокими числами гидратации (рис. 4). Показано, что длительное пребывание АОМ в таких растворах приводит к увеличению объемной доли гелевой фазы, влагосодержания мембран и росту площади удельной интегральной внутренней поверхности пор

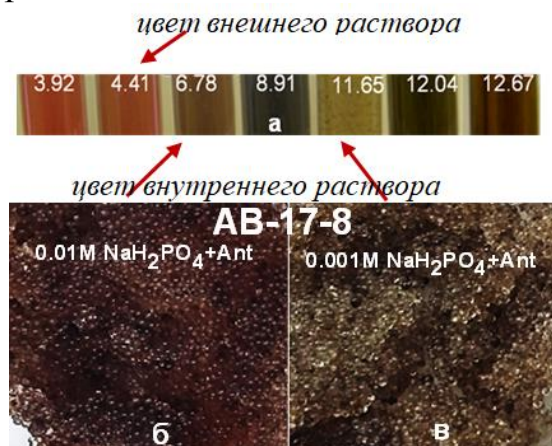
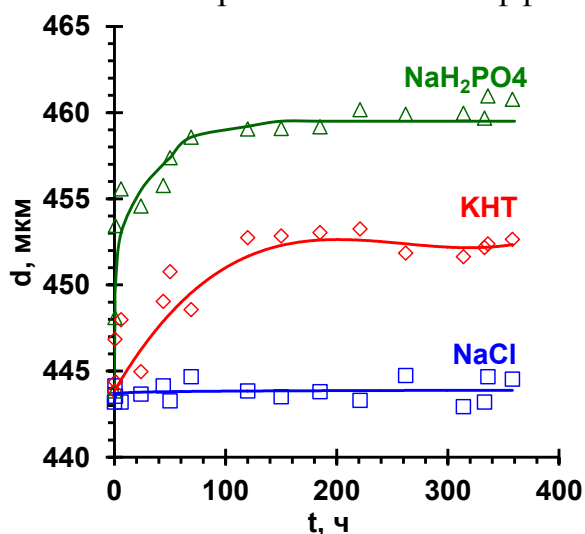


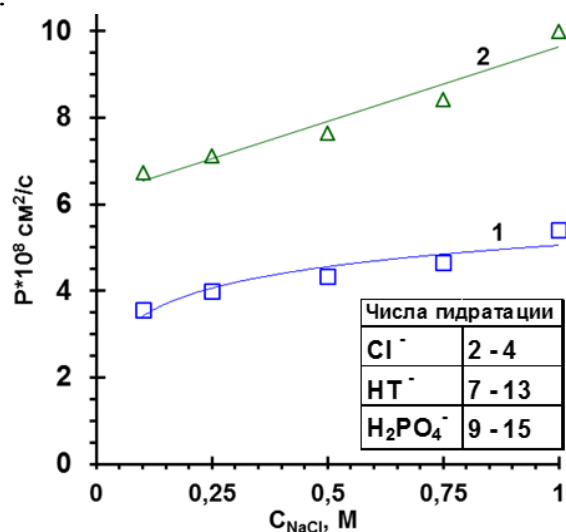
Рис. 2. Шкала цветов и рН буферных растворов в присутствии антоциана (а) и окраска смолы АВ-17-8 в 0.01 М (б) и в 0.001 М (в) растворах  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рН= 4.4) с добавлением антоциана ( $C=2 \text{ мг дм}^{-3}$ )

Обогащение внутреннего раствора АОМ двухзарядными анионами ведет к увеличению электропроводности мембран (рис. 3) с разбавлением внешнего раствора. Наклон концентрационной зависимости электропроводности АОМ в разбавленных растворах амфолитов зависит от значения  $(pK_2 + pK_1)/2$ . Например, это значение равно 3.66 (КНТ) и 4.67 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ): чем оно меньше, тем сильнее, при прочих равных условиях, сдвиг рН в щелочную область, тем выше содержание в гелевой фазе мембраны двухзарядных анионов амфолита и тем заметнее наклон кривых (рис. 3)

(табл.) по сравнению с растворами NaCl: чем меньше степень сшивки ионообменного материала АОМ и выше числа гидратации амфолита, тем сильнее проявляются эти эффекты.



**Рис. 4.** Кинетические зависимости толщины мембраны МА-41 находящейся в контакте с растворами NaCl и амфолитов



**Рис. 5.** Диффузионная проницаемость мембраны МА-41 в растворах NaCl до (1) и после (2) ее контакта с NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> в течение 300 часов

**Таблица.** Площадь удельной (в расчете на 1 г сухой мембраны) интегральной внутренней поверхности пор ( $S_t$ ) и значение объемной доли межгелевой фазы АОМ, находившихся в 0.02 М растворах NaCl и КНТ в течение 150 часов

| АОМ    | $S_t, \text{M}^2 \text{г}^{-1}_{\text{dry}}$ |      | $f_2$    |           |
|--------|--|------|----------|-----------|
|        | NaCl   | КНТ* | NaCl     | КНТ*      |
| АМХ    | 290  | 340  | 0.10±0.1 | -         |
| АМХ-Sb | 290  | 340  | 0.12±0.1 | 0.16±0.2  |
| АХ     | 380  | 450  | 0.12±0.1 | -         |
| МА-41  | 370  | 410  | 0.21±0.1 | 0.27 ±0.2 |

\*измерена в NaCl после пребывания АОМ в контакте с КНТ в течение 150 часов

Причиной наблюдаемых явлений, по-видимому, является рост доли связанной воды во внутреннем растворе АОМ при замене NaCl на КНТ или NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, что вызывает повышение осмотического давления и приводит к растяжению эластичной полимерной матрицы. Следствием изменения структуры при длительном контакте с амфолитами является заметный рост диффузионной проницаемости АОМ (рис. 5).

*Работы выполнены при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 17-19-01486*

### Список литературы

Sarapulova V. et al. / J. Membr. Sci. 2015. V. 479. P. 28–38.

## 10

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
СВОБОДНОГО ОТ ВИРУСОВ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО  
ИММУНОГЛОБУЛИНА G, КОМПЛЕКСНОГО ИММУНО-  
ГЛОБУЛИНОВОГО ПРЕПАРАТА (IgG +IgA+IGM)  
И ЦЕРУЛО-ПЛАЗМИНА ИЗ ОСАДКА “А” ПЛАЗМЫ КРОВИ**

Карасев В.С., Бочкова О.П., Сарвин Н.А., Староверов С.М.

*ЗАО «БиоХимМак СТ», г. Москва*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: staroverov@bcmst.ru*

Рассмотрены различные схемы реализации технологии очистки иммуноглобулинов и церулоплазмينا для получения свободных от вирусов, высокоочищенных препаратов из плазмы крови.

Ранее разработанные технологии не включают использование хроматографических методов очистки, что не позволяет достичь современных требований, в частности, по содержанию полимеров и фрагментов. Отсутствие этой технологической стадии ограничивает также применение эффективных методов инактивации вирусов, требующих использования реагентов с последующим их удалением из продукта.

Как основной вариант технологии рассматривается схема, включающая комплексную переработку осадка А по Кону плазмы крови.

Продемонстрирован оригинальный подход к хроматографической очистке, основанный на фракционировании белков плазмы крови в одной буферной системе на сорбентах различной химической природы (анионите, катионите и гидрофобном сорбенте).

Предварительная подготовка сырья включает его растворение, формирование осадка и центрифугирование. Раствор белков подвергается вирусной инактивации смесью трибутилфосфата и TWIN-80, что разрушает оболочечные вирусы.

Пропускание смеси белков и фрагментов через три колонны позволяет провести распределение белков и примесей в соответствии с их природой по колоннам. После пропускания раствора сырья колонны разъединяются, и каждая из них обрабатывается для извлечения и очистки целевых компонентов с последующим проведением второго этапа вирусной инактивации.

Последующее тонкое фракционирование с сульфокатионита приводит к высокоочищенному иммуноглобулину G. Иммуноглобулин G отвечает всем требованиям Европейской фармакопеи, а предложенная схема обеспечивает увеличение выхода в 1,5-1,7 раза в сравнении со схемой переработки из осадка В по Кону плазмы крови.

Ступенчатое элюирование с анионообменной колонны и последующая дополнительная стадия хроматографической очистки приводит к смеси

иммуноглобулинов А и М, отвечающей современным требованиям к компонентам этих белков для создания комплексного иммуноглобулинового препарата. Коррекцию состава по иммуноглобулину G проводят иммуноглобулином, получаемым в этой же схеме.

Элюат с ДЕАЕ сорбента позволяет выделить и церулоплазмин, обеспечивая комплексность переработки осадка А.

Предложенная схема переработки плазмы крови обеспечивает получение всех трех продуктов из одного источника (осадка А) без предварительной переработки его в три осадка, обогащенных каждым из этих продуктов. Это значительно увеличивает выход каждого из белков, что особенно важно ввиду дефицита и высокой стоимости плазмы крови.

Впервые в России реализована промышленная хроматографическая технология переработки белков плазмы крови с двумя стадиями вирусной инактивации, что позволило получить вирус безопасные иммуноглобулины и церулоплазмин, отвечающие современным требованиям по степени очистки.

## 11

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ИОНООБМЕННЫХ МАТРИЦАХ В ПРОЦЕССАХ РЕДОКС-СОРБЦИИ**

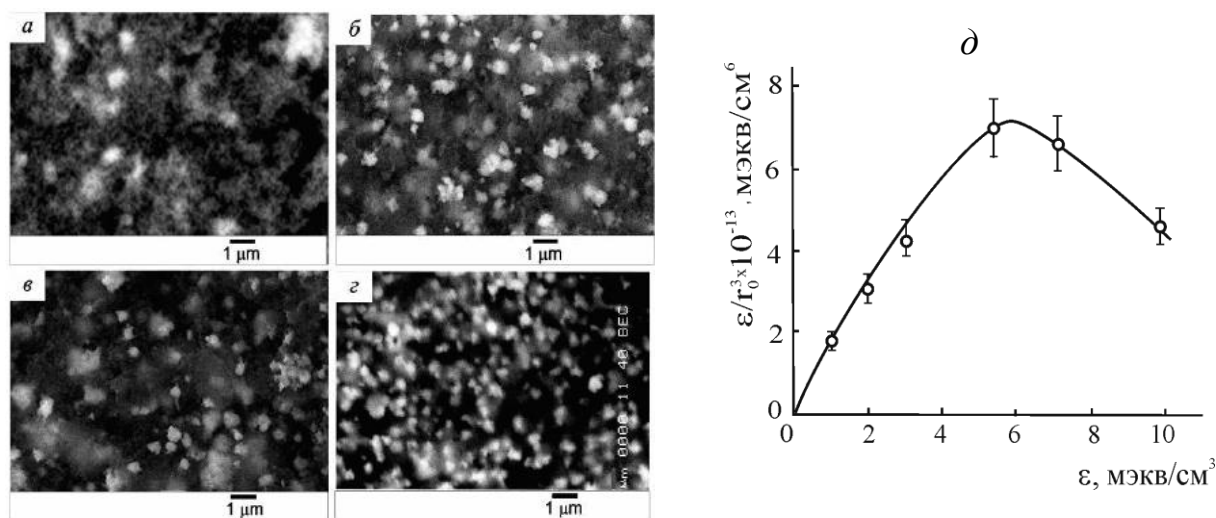
Кравченко Т.А., Полянский Л.Н.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
ООО «ПРОТЭК», Воронеж, e-mail: [krav280937@yandex.ru](mailto:krav280937@yandex.ru)*

Цель работы состояла в установлении механизма формирования металл-ионообменных наноструктур и их физико-химической эволюции в процессах редокс-сорбции, математическом описании макрокинетики и динамики.

В результате химического осаждения металлов в поры сульфокатионообменной полимерной матрицы КУ-23 получена серия нанокompозитов с различными по природе металлическими компонентами (Ag, Cu, Bi, Ni) и сделан выбор медьсодержащего нанокompозита (НК) как наиболее активного в отношении редокс-сорбции растворенного в воде кислорода. Получены материалы с емкостью по меди  $\varepsilon_{Cu^0}$  в пределах 1 – 10 мэкв/см<sup>3</sup> насыпной массы. Частицы металла в НК подчиняется сложной иерархии. На низшей ступени находятся наиболее мелкие частицы со средним размером до 10 нм, выявляемые просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Следующий уровень представлен более крупными частицами, размерами до 50 нм, обнаруживаемыми рентгеноструктурным анализом (РФА).

Все это свидетельствует о наноструктурированной природе допанта, частицы которого объединены в агрегаты с эффективным радиусом  $r_0$ , регистрируемые сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) (рис. 1).



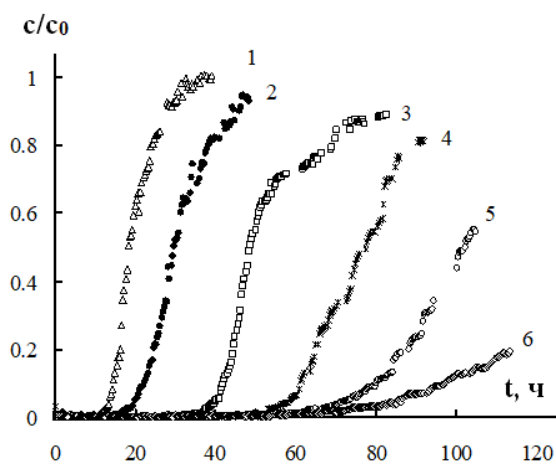
**Рис. 1.** Микрофотографии СЭМ срезов гранул нанокompозита  $\text{Cu}^0 \cdot \text{КУ-23}$  с емкостью (число посадок) по меди  $\varepsilon$ , мэкв/см<sup>3</sup>: а – 1.0 (1), б – 3.1 (3), в – 5.4 (5), г – 7.1 (7), д – зависимость отношения  $\varepsilon/r_0^3$  от содержания меди в зерне НК. Увеличение  $\times 10\,000$ .

Полученные нанокompозиты исследованы в процессе редокс-сорбции растворенного в воде молекулярного кислорода. Количественное содержание металла в нанокompозите оказывает значительное влияние на форму и положение выходной динамической кривой редокс-сорбции: с увеличением емкости нанокompозита до определенного предела время проскока кислорода на выходе растет. Наиболее острый фронт выходных кривых наблюдается в случае медьсодержащих материалов вплоть до 5 циклов осаждения (рис. 2). С дальнейшим ростом содержания меди кривые приобретают всё более пологий вид. Отмечается оптимальное соотношение скорости и количества поглощенного кислорода в зависимости от содержания металла (рис. 3). Это условие соответствует содержанию металла, достаточному для образования перколяционного кластера, характеризующегося максимумом развития площади поверхности и дефектности структуры, образованной отдельными агрегатами.

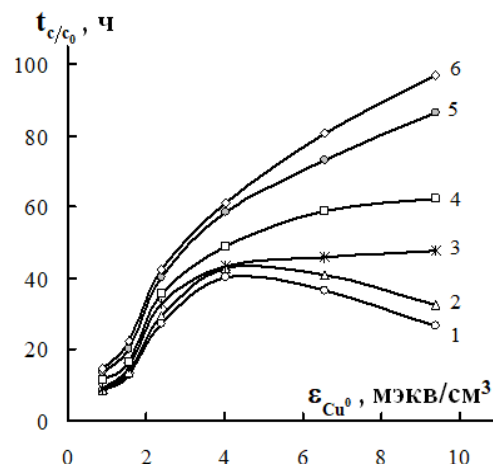
Постановка математической задачи макрокинетики и динамики редокс-сорбции основана на представлении о том, что процесс взаимодействия твердого пористого редокс-сорбента, помещенного в жидкую фазу с растворенным окислителем А, состоит в диффузии сорбата к активным центрам и последующей последовательной окислительно-восстановительной реакции с образованием двух движущихся границ химических стадий. Характерным и отличительным преимуществом предлагаемой математической модели является одновременное рассмотрение всех основных стадий диффузионного



переноса и редокс-реакции. Уравнения, полученные на основе развиваемых представлений, обладают свойством предельного перехода к известным ранее зависимостям. Отмечается удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента.



**Рис. 2.** Выходные кривые редокс-сорбции кислорода из воды зернистым слоем нанокмозитов  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  с ёмкостью  $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$ , мэкв/см<sup>3</sup>: 1 – 0.9; 2 – 1.6; 3 – 2.4; 4 – 4.0; 5 – 6.6; 6 – 9.4. Высота слоя  $l = 0.3$  м, скорость протока  $u = 20$  м/ч,  $c_0 = 0.19\text{--}0.24$  ммоль/л.



**Рис. 3.** Время  $t_{c/c_0}$  достижения заданной концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя  $\text{Cu}^0\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  в зависимости от емкости  $\varepsilon_{\text{Cu}^0}$  при  $c/c_0$ : 1 - 0.001, 2 - 0.002, 3 - 0.005, 4 - 0.01, 5 - 0.05, 6 – 0.1.



**Рис. 4.** Испытательный стенд производственной установки для обескислороживания воды в замкнутом контуре.

Предложен и реализован в производстве сорбционно-химический способ глубокого обескислороживания воды в замкнутых проточных системах (<10 мкг/л) на медьсодержащем нанокмозите с экспериментально найденной оптимальной емкостью. Предложен и реализован в производстве сорбционно-химический способ глубокого обескислороживания воды в замкнутых проточных системах (<10 мкг/л)

на медьсодержащем нанокompозите с экспериментально найденной оптимальной емкостью.

*Исследования выполнены в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского государственного университета в рамках госзадания ВУЗам (проект 675, 2014-2016г) и поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 14-08-00610а, 17-08-00426а).*

### **Список литературы**

1. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. №5. С.465-482.
2. Хорольская С.В., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А [и др.] // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 9-10. С. 69-73.

## **12**

### **МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ**

Милютин В.В., Каптаков В.О.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, e-mail: vmilyutin@mail.ru*

В процессе производственной деятельности человека образуются значительные количества техногенных отходов, в частности сточные воды, содержащие различные токсичные примеси. К основным токсичным примесям, обычно присутствующим в сточных водах относятся: тяжелые металлы, органические соединения, радионуклиды. В настоящее время для очистки сточных вод используются следующие методы: осадительные, сорбционные и мембранные методы, а также окислительная деструкция. Выбор метода очистки сточных вод зависит, в первую очередь, от формы существования примесей в растворах.

Основными формами существования токсичных примесей в водных растворах являются: ионная (простые и комплексные положительно и отрицательно заряженные ионы); молекулярная (незаряженные комплексы и нейтральные молекулы); коллоидная (размер мицелл менее 0,001 мкм); псевдоколлоидная (примесь сорбирована на частицах с размером 0,001-0,1 мкм); грубодисперсная (примесь ассоциирована с частицами более 0,1 мкм). Классификация методов очистки сточных вод в зависимости от форм существования токсичных примесей в водных растворах приведена в таблице.

Осадительные методы (коагуляция и химическое осаждение) используются, главным образом, для удаления взвешенных и коллоидных загрязнений. При коагуляции в раствор вводят специальные реагенты -

соли железа или алюминия, при взаимодействии которых с водой образуются осадки гидроксидов железа или алюминия, обладающие большой удельной поверхностью и высокой сорбционной активностью. При коагуляции наиболее полно осаждаются ионы легкогидролизующихся тяжелых и радиоактивных металлов (меди, никеля, цинка, ртути, кадмия, плутония и др.); крупные органические молекулы (ПАВ, нефтепродукты и др.). Несмотря на ряд достоинств осадительные методы обладают значительными недостатками: низкий коэффициент очистки, малая производительность, образование большого объема вторичных отходов (шламов), увеличение общего солесодержания.

**Таблица.** Типы загрязняющих веществ в сточных водах и методы очистки

| Тип загрязняющих веществ            | Наименование загрязнений   | Методы очистки  |
|-------------------------------------|--|---|
| Грубодисперсные взвешенные вещества | Взвешенные вещества с размером более 0,1 мм  | Отстаивание; механическая фильтрация  |
| Микрочастицы и коллоиды             | Частицы и коллоиды с размером 0,1-100 мкм  | Коагуляция; ультра- и микрофильтрация                                       |
| Ионы тяжелых металлов               | $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Fe}_{\text{общ}}$ , $\text{Cd}^{2+}$ | Коагуляция; ионный обмен  |
| Органические загрязнения            | Фенолы, нефтепродукты, ПАВ   | Биологическая очистка; химическое окисление; сорбция на активированном угле |
| Радионуклиды                        | $^{238}\text{U}$ , $^{239}\text{Pu}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{226}\text{Ra}$      | Коагуляция; ультра- и микрофильтрация; ионный обмен                         |

В связи с этим, в настоящее время все более широкое распространение получают физико-химические способы очистки сточных вод, в частности, мембранные методы.

Мембранные методы очистки основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой или коллоидной системы через разделительную перегородку-мембрану. В настоящее время наибольшее распространение получили *баромембранные методы* (движущая сила – разность давлений по обе стороны мембраны).

Баромембранные процессы различаются размером пор применяемых мембран, рабочим давлением и, соответственно, размером задерживаемых частиц. Известно четыре вида баромембранных процессов: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос.

*Микрофильтрация* – процесс мембранного разделения под давлением 0,01-0,1 МПа на тонкопористых мембранах с размером пор от 0,05 до 5 мкм. При микрофильтрации задерживаются нерастворимые примеси с размером частиц более 0,1 мкм.

*Ультрафилтрация* – процесс мембранного разделения под давлением 0,1-1 МПа на тонкопористых мембранах с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм. Ультрафилтрацией извлекаются коллоидные частицы и крупные макромолекулы, имеющие молекулярную массу более 1000 у.е.

*Нанофилтрация* – процесс мембранного разделения под давлением 1-1,5 МПа на тонкопористых мембранах с размером пор от 0,001 до 0,01 мкм. При нанофилтрации эффективно задерживаются многозарядные ионы и молекулы с молекулярной массой более 300 у.е.

*Обратный осмос* – процесс мембранного разделения растворов под давлением до 40 МПа на мембранах с размером пор  $(1-5) \cdot 10^{-3}$  мкм. Обратным осмосом удаляются все растворимые соли.

В качестве материалов для изготовления мембран применяются как неорганические материалы – порошки металлов, керамика и металлокерамика, так и различные органические полимеры (ацетаты целлюлозы, ароматические полиамиды, полисульфонамид, полиэтилен, полипропилен и фторопласты, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиакрилонитрил (ПАН) и др.)

Мембранные процессы осуществляют в мембранных аппаратах различной конструкции: фильтр-прессного и плоскорамного типа, в аппаратах с использованием рулонных, трубчатых или половолоконных мембранных элементов.

Основным преимуществам мембранных методов очистки сточных вод являются: отсутствие или минимальное использование химических реагентов; простота и технологичность процесса очистки; сравнительно невысокий расход энергии; достаточно высокие коэффициенты очистки от различных токсичных примесей.

## ХРОМАТОГРАФИЯ В КОНТРОЛЕ КОНТАМИНАНТОВ В ПИЩЕВОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

<sup>1</sup>Рудаков О.Б., <sup>2</sup>Рудакова Л.В.

<sup>1</sup>*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж,*

<sup>2</sup>*Воронежский государственный медицинский университет,*

*[robi57@mail.ru](mailto:robi57@mail.ru), [vodoley65@mail.ru](mailto:vodoley65@mail.ru)*

Контаминанты – загрязнители продукции, попадающие в организм алиментарным путём (т.е. с пищей). Их присутствие в продукции может оказывать негативное воздействие на здоровье человека. Биологические (природные или естественные) контаминанты — патогенные и условно-патогенные бактерии, микроскопические грибы и их продукты метаболизма (микотоксины, токсины бактерий, фито- и фикотоксины). К химическим контаминантам относят разнообразные неорганические и органические соединения или их смеси, обладающие высокой биологической активностью: соединения мышьяка, тяжёлых металлов (меди, свинца, ртути и т.д.), поверхностно-активные вещества (моющие средства или детергенты), пестициды и удобрения (нитраты и др.), нефтепродукты (топливо, смазочные масла, бензол и его производные), искусственные непищевые красители, лаки и краски, продукты сгорания, диоксины, ПАУ, ароматические амины и др.

К контаминации пищевых продуктов, БАД и лекарственных препаратов могут привести различные причины и процессы (табл.1). Уровни контаминации в пищевых продуктах должны быть настолько низкими, насколько это разумно достижимо.

При определении в пищевой продукции, БАД и лекарственных препаратах контаминантов на фоне различных ингредиентов наиболее информативными на сегодняшний день являются гибридные методы, сочетающие газовую хроматографию (ГХ), жидкостную хроматографию (ЖХ, ВЭЖХ), капиллярный электрофорез (КЭ) с новейшими разработками в области подготовки проб и детектирования, такими как ASE (accelerated solvent extraction – ускоренная экстракция растворителем), QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe – быстрый, простой, дешёвый, эффективный и безопасный), онлайн твердофазная экстракция (онлайн-ТФЭ), масс-спектрометрия высокого разрешения и др. Гибридный подход даёт множество преимуществ при выполнении химико-аналитических работ в таких сложных матрицах, как пищевые продукты. Например, сочетание ЖХ и ГХ с тандемной масс-спектрометрией (МС/МС) (ГХ–МС/МС, ЖХ–МС/МС) позволяет существенно снизить пределы обнаружения определяемых компонентов. В табл. 2. приведены хроматографические методы контроля контаминантов.

**Таблица 1.** Источники и характер контаминации

| Источники Загрязнений     | Вид сырья   | Характер контаминации   | Контаминанты  |
|---------------------------|---|---|---|
| Антропогенный             | Растительное сырье                                | Прямое осаждение на листьях, плодах и других открытых частях растений   | Пестициды, инсектициды, фунгициды, гербициды  |
| Природный и антропогенный | Растительное сырье                                | Всасывание через корневую систему из загрязнений почвы  | Соли кадмия, свинца, цинка, компоненты минеральных удобрений, нитриты, нитраты                      |
| Природный и антропогенный | Морепродукты                                      | Аккумуляция в тканях моллюсков и рыб загрязнений из сточных вод промышленных предприятий  | Органические соединения ртути, хлорорганические соединения, фикотоксины                             |
| Антропогенный             | Растительное и животное сырье                     | Аккумуляция в тканях животных и растений препаратов, используемых для стимуляции их роста и лечения                             | Гормоны, гормоноподобные вещества, антибиотики, ветеринарные препараты                              |
| Антропогенный             | Растительное и животное сырье                     | Образование или накопление в процессе технологической или кулинарной обработки, упаковки, транспортировки                       | ПАУ, N-нитрозоамины, фенолы, олово, свинец  |
| Антропогенный             | Растительное и животное сырье                     | Специальное внесение в конечный пищевой продукт с целью улучшения его потребительских свойств, удлинения сроков хранения и т.д. | Пищевые добавки, красители, консерванты, антиокислители, эмульгаторы, ароматизаторы и др.           |
| Природный                 | Растительное и животное сырье                     | Бактериальная обсемененность и размножение бактерий в благоприятных условиях, с образованием токсинов и без                     | <i>B. cereus</i> , токсины, <i>Cl. botulinum</i> , сальмонеллы, стафилококковые энтеротоксины и др. |
| Природный и антропогенный | Животное сырье, молоко и продукты его переработки | Аккумуляция в тканях и молоке при употреблении контаминированных кормов   | Микотоксины: афлатоксины, охратоксины   |
| Природный                 | Растительное и животное сырье                     | Поражение паразитами  | Паразиты и продукты их жизнедеятельности  |
| Природный и антропогенный | Вода  | Загрязнение источников питьевой воды, при транспортировке и в технологических процессах   | Тяжелые металлы, органические вещества, ПАВ   |

**Таблица 2.** Современные хроматографические методы контроля качества и безопасности пищевой и фармацевтической продукции

| Метод и приборы для разделения  | Методы Детектирования                                     | Определяемые показатели  |
|---------------------------------|---|--|
| Капиллярная ГЖХ                 | Масс-спектрометр (МС), tandemный масс-спектрометр (МС/МС) | Пестициды, гербициды, ароматизаторы, метаболиты ксенобиотиков, ванилин, стирол                                       |
| Капиллярная ГЖХ                 | Пламенно-ионизационный детектор (ПИД)                     | Экотоксиканты, жирно-кислотный состав, пестициды, гербициды, метанол, ПАВ  |
| Капиллярная ГЖХ                 | Детектор электронного захвата (ДЭЗ)                       | Галогенсодержащие пестициды, инсектициды, гербициды и другие экотоксиканты, бисфенол А                               |
| ВЭЖХ                            | МС, МС/МС   | Антибиотики, микотоксины, токсины, ПАУ, диоксины, инсектициды, сульфаниламиды, амфениколы, пенициллины, тетрациклины |
| ВЭЖХ                            | УФ-, спектрофотометрические детекторы (УФД, СФД)          | азокрасители, консерванты, метаболиты ксенобиотиков, фенолы, эфиры фталатов, сульфаниламиды, тартразин, кармин       |
| ВЭЖХ                            | РМД, ЭХД  | Углеводы, подсластители, липиды, ПАВ   |
| ВЭЖХ                            | Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР)                           | ПАУ, метаболиты ксенобиотиков  |
| ВЭЖХ                            | Флуориметрический детектор (ФЛД)                          | Макролиды, антибиотики, фикотоксины, сахарин, афлотоксины  |
| Парофазный анализ (ГХ)          | ПИД, ДЭЗ  | Летучие контаминанты над образцом продукта, ароматизаторы  |
| Ионная хроматография            | электрохимические детекторы (ЭХД)                         | Токсичные элементы, органические и неорганические ионы, нитраты, ПАВ, сульфиты                                       |
| Гель-проникающая хроматография  | Рефрактометрический детектор (РМД)                        | Белки, полисахариды, липиды, пектиновые вещества, наночастицы  |
| Капиллярный электрофорез        | ЭХД, СФД  | Антибиотики, аминокислоты, ионный состав, консерванты, подсластители, азокрасители, бисфенол А, ПАВ                  |
| СНН-анализаторы                 | ПИД   | Элементный состав пищевой продукции  |
| Пиролитическая хроматография    | ПИД   | Аутентичность многокомпонентной и высокомолекулярной продукции   |
| ТСХ                             | Видеоденситометры, сканеры, УФ-камеры                     | Красители, экотоксиканты, антибиотики, микотоксины, фенолы, бисфенол А   |
| Аминокислотные анализаторы      | ЭХД   | Аминокислоты, пептиды  |
| Гидродинамическая хроматография | СФД, МС-ИСП, РМД  | Микроорганизмы, наночастицы оксидов металлов, нано- и микрочастицы серебра   |
| FFF-фракционирование            | МС-ИСП, РМД   | Микроорганизмы, наночастицы и микрочастицы металлов, минеральной пыли  |

## 14

### ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Шапошник В.А.

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж.*

*e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com*

Ионообменники как в форме мембран, так и в форме гранул являются супермолекулами. Супермолекулы отличает сочетание стабильности полимеров матрицы с мобильностью молекул воды в межионном пространстве. Наличие водородных связей между молекулами гидратной воды и ослабление электростатического взаимодействия между фиксированными ионами и противоионами приводит к ионному транспорту через ионообменные мембраны.

Чередование анионообменных и катионообменных мембран в электродиализаторе даёт возможность обессоливать и концентрировать природные и сточные воды, разделять смеси ионов и неэлектролитов [1,2]. Интенсивность ионного транспорта измеряют величиной потока молей ( $J_i$ ), который в соответствии с линейным законом неравновесной термодинамики Онзагера имеет вид

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k = - \sum_{k=1}^f \frac{u_i c_i}{F} (z_i F \text{ grad } \varphi + \text{ grad } \mu + \bar{v}_i \text{ grad } p) \quad (1)$$

( $L_{ik}$  - феноменологический коэффициент проводимости,  $X_k$  - обобщенная термодинамическая сила,  $u_i$  - подвижность,  $c_i$  - концентрация,  $F$  - число Фарадея,  $z_i$  - число зарядов иона,  $\varphi$  - электрический потенциал,  $\mu$  - химический потенциал,  $\bar{v}$  - молярный объём,  $p$  - давление). Оптимальным для электродиализа является стационарный режим, при котором выполняется принцип минимального производства удельной энтропии ( $\sigma$ ) Пригожина [3]

$$\sigma = \sum_{i=1}^f \frac{I_i^2}{L_{ii}} = \min . \quad (2)$$

Математическое моделирование массопереноса при электродиализе основано на решении одномерного уравнения конвективной диффузии [4],

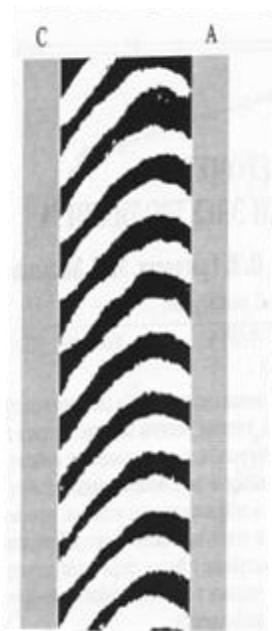
$$v(x, y) \frac{\partial^2 c(x, z)}{\partial x^2} = D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

в котором сущность процесса определяется граничным условием

$$-D_i \frac{\partial c}{\partial x}(0, y) = \frac{i(y) (\bar{t}_i - t_i)}{z_i F} . \quad (3)$$

( $D_i$  - коэффициент диффузии,  $i$  - плотность тока). Результатом является образование на межфазных границах градиентов концентрации, которые определяют степень обессоливания или концентрирование растворов.





Экспериментальная верификация математических моделей была проведена методом лазерной интерферометрии. Результат измерения, представленный на рис. 1 согласуется с результатом полученным методом математического моделирования [5].

Снимок сделан для области пространства, в которой диффузионные слои на границах катионообменной мембраны и раствора, а также анионообменной мембраны и раствора перекрываются. Экспериментально было найдено, что для гладких каналов оптимальное расстояние имеет величину около 0,4 мм. При меньших расстояниях степень обессоливания выше, однако, увеличиваются энергозатраты на преодоление гидравлического сопротивления в секции при подаче раствора.

**Рис. 1.** Концентрационный профиль раствора в секции обессоливания непрерывного проточного электродиализатора с межмембранным расстоянием 0.1 мм. С – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана.

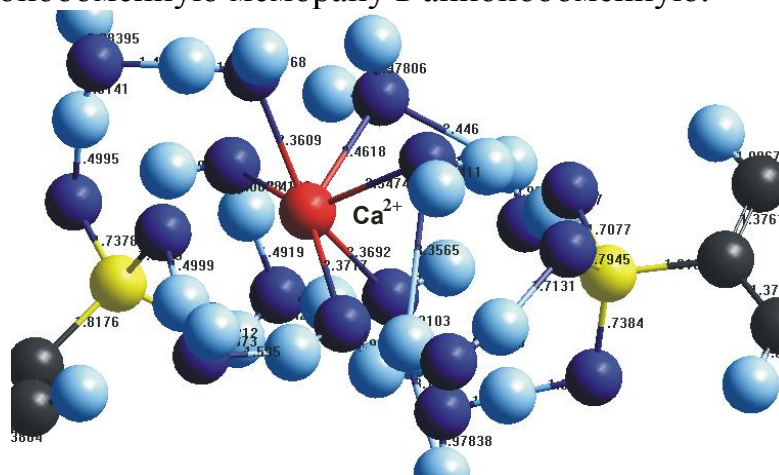
Уравнение (1) показывает, что потоки ионов пропорциональны феноменологическим коэффициентам проводимости, которыми являются удельные электропроводности ионов. Нами обосновано преимущество разработанного нами контактно-разностного метода [6] для измерений в разбавленных растворах, когда измеряется истинная электропроводность мембраны, когда в ней отсутствует доннановски сорбированный электролит. Измеренная нами контактно-разностным методом температурная зависимость величин удельного электросопротивления позволила экспериментально определить по уравнению Аррениуса величины энергий активации, которые определяют скорость процесса. Табл. 1 содержит экспериментальные и теоретически рассчитанные величины энергий активации.

**Таблица 1.** Экспериментальные и рассчитанные величины энергий активации ионов разного заряда в катионообменной мембране МК-40

| Противоион       | Энергия активации, кДж/моль |        | Ошибка, % |
|------------------|-----------------------------|--------|-----------|
|                  | Эксперимент                 | Расчет |           |
| Na <sup>+</sup>  | 21.7                        | 23.1   | 6.5       |
| Ca <sup>2+</sup> | 27.2                        | 28.8   | 5.9       |
| Al <sup>3+</sup> | 38.4                        | 40.2   | 4.7       |

Теоретический расчет был проведен неэмпирическим методом квантовой химии ЛКАО МО Хартри-Фока-Рутаана. Пример расчета фрагмента структуры сульфокатионообменника, из которого приготовлена мембрана МК-40, приведен на рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных данных показывает их удовлетворительную сходимость. Следует обратить внимание на то, что величина энергии

активации однозарядного иона натрия близка к энергии разрыва водородной связи. В связи с этим ранее был сделан вывод, что при электродиализе однозарядных ионов определяющей элементарный транспортный акт является энергия водородной связи. Однако эксперименты, проведенные с ионами разных зарядов показали, что с увеличением заряда противоионов увеличивается электростатическое взаимодействие фиксированных ионов и противоионов и, соответственно, энергия активации. Для трёхзарядных ионов алюминия вклад водородной и ионной связи в энергию активации приблизительно равен. Четырёхзарядные ионы тория необратимо сорбируются сульфгруппами, превращая катионообменную мембрану в анионообменную.



**Рис. 2.** Структура фрагмента сульфокатионообменника в форме ионов кальция.

Электроперенос многозарядных ионов приводят к образованию малорастворимых осадков на поверхности мембран, поэтому дальнейшей перспективой прогресса электродиализа является синтез белковых натриевых каналов, которые избирательно пропускают ионы натрия и позволяют проводить электродиализ морских и солоноватых вод без осадкообразования, если использовать макропористые мембраны для синтеза белковых каналов по Мерифилду.

### Список литературы

1. Деминерализация методом электродиализа / под. ред. Дж. Уилсона. М.: Госатомиздат, 1963.
2. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 392 с.
3. Prigogine I. Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci. 1954. V. 40. P. 471.
4. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. Analytical model of laminar flow electrodiagnosis with ion-exchange membranes // J. Membrane Science. 1997. V. 133. P. 27-37.
5. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. The interferometric investigations of electromembrane processes // Adv. Colloid & Interface Sci. 2008. V. 139. P. 74-82.

6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. Electrical conductance studies on ion exchange membranes using contact- difference methods // *Electrochimica acta*. 2017. V. 231. P. 453-459.
7. Шапошник В.А., Бутырская Е.В. Компьютерное моделирование структуры катионообменной мембраны и элементарный акт транспорта гидратированных ионов // *Электрохимия*. 2004. Т.40. № 7. С. 880-883.

## 15

**КИНЕТИКА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МАССОПЕРЕНОСА  
И ВЫТЕСНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФРОНТОВ  
ДВУХ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ-ИОНОВ В АВТОРСКОЙ  
БИ-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ МОДЕЛИ МАТРИЦЫ  
НАНОКОМПОЗИТОВ В 6<sup>ТИ</sup>- КОМПОНЕНТНОЙ  
ИОНООБМЕННОЙ СИСТЕМЕ**

Калиничев А.И.

*Институт физхимии и электрохимии РАН, г. Москва, kalina@phycbe.ac.ru*

1. В течение последних 7 лет опубликован цикл статей автора (Ж-лы *ИФХЭ РАН, Сорбц.и Хром. Процессы*, а также в ряде электронных Журналов за рубежом (*SCIRP, AnP* и др). Кроме того представлен ряд устных докладов на международных и всеРоссийских конференциях (Кембридж-2012, Воронеж, 2013-2016, Геленджик-2013,2014; Сочи-2015, 2016) с рассмотрением кинетики Многокомпонентного Массо-переноса (ММП) на основе разработанной автором *би-функциональной* Модели в матрицах НаноКомпозитов (НК)-ионитов. Созданная НК Модель содержит два маршрута (**I** и **II**), по которым осуществляется ММП: (а) селективная трансформация масс на активных центрах  $kR^0$ -наносайтах (маршрут **I**, св-во *Селективности*) и (б) маршрут **II**,  $\{D_n\}$ -диффузионный **n**-компонентный ММП в порах матрицы **НК**. На основе компьютерного моделирования с применением авторской *би-функциональной* НК Модели рассмотрен ММП в НК матрицах различных форм: *L*-мембрана, и *r*-зерно, *ro*-волокно для 5<sup>ТИ</sup>-компонентной ионообменной (ИО)  $k^{(1)}(5)$ -системы.

В данной работе представлена принципиально новая усовершенствованная **НК** Модель ММП, содержащая большее число компонентов (**n=6**), и значит обладающая большим числом степеней свободы, т.е. большей  $k^{(2)}(6)$ -вариантностью системы. При расширении (от  $k^{(1)}(5)$  до большей вариантности- $k^{(2)}(6)$ ) ММП **НК** системы включен еще один целевой компонент (т.е. произведен переход от *одного p*-компонента до *двух*  ${}_{(3,4)}p$ -компонентов для новой ИО системы с большей *вариантностью-k*<sup>(2)</sup>(6)).

В итоге рассматриваемая на основе компьютерного моделирования новая ИО система с  $k^{(2)}(6)$ -компонентами, а именно:  $\{m_{(1,2)}; {}_{(3,4)}p; j_5\text{-коионы и "наносайты"}-{}_6R^0\}$  содержит *два* целевых диффундирующих  $\{D_{3,4}>0\}$   ${}_{(3,4)}p$ -

компонента, которые в процессе ММП НК принимают участие в двух ЗДМ реакциях ассоциации-диссоциации (I.1) с образованием (на  $\mathbf{6R}^0$ -“наносайтах”) двух недиффундирующих  $m_{(1,2)}$ -комплексов {где  $\mathbf{D}_{1,2}=0$ }.

Два комплекса  $m_{(1,2)}(\mathbf{6R}^0)^+$  создаются в результате двух ЗДМ реакций:  ${}_{(3,4)}p^+ + {}_{k(2)}\mathbf{R}^0 \rightleftharpoons m_{(1,2)}(\mathbf{6R}^0)^+$  (I.1) с соответствующими двумя ЗДМ соотношениями (1,2):  $K_{S1,2}=[m_{(1,2)}(\mathbf{R}^0p)] / ( [{}_{(3,4)}p][\mathbf{6R}^0] )$ , где  $\{K_{S1};K_{S2}\}$ -двух значный фактор селективности для двух целевых  ${}_{(3,4)}p^+$ -компонентов-ионов. В моделируемой  $\mathbf{6}^{\text{ти}}$  компонентной НК системе три компонента с номерами:  $m_{1,2}$ , и  $\mathbf{k}^{(2)}=\mathbf{6}$  фиксированы ( $\mathbf{D}_{1,2}=0; \mathbf{D}_6=0$ ), однако при этом образуют в ММП НК процессе «особые» (т.е. при  $\mathbf{D}_{1,2,6}=0$ ), распространяющиеся  $X_{1,2,6}$ -концентрационные волны, движение которых в НК L-матрице наглядно изображено на двух Рис.(а,б) внизу текста: (а) $\mathbf{T}^3=12$ ); (б) $\mathbf{T}^1=3$ )).

В докладе это распространение в НК матрице концентрационных  $X_{1,2,6}(L,T)$ -волн изображено особенно наглядно с применением автором метода *визуализации* в виде Научных Компьютерных Анимаций (т.е. **НКА.avi** видеофайлов, см. часть 2).

Созданная принципиально новая и модернизированная НК  $\mathbf{k}^{(2)}$ -Модель ММП, содержащая большее число (6)-компонентов (в сравнении с предыдущей  $\mathbf{k}^{(1)}=\mathbf{5}$ -компонентной НК Моделью), и значит обладающая большим числом степеней свободы,  $\mathbf{k}^{(2)}(\mathbf{6})$  имеет принципиальное преимущество, потому что включает два целевых компонента: фиксированные  $m_{(1,2)}$ -комплексы и два свободно диффундирующих  ${}_{(3,4)}p$ -компонента,  $\mathbf{D}_{3,4}>0$ . Это позволяет изучать различные взаимодействия двух целевых ( $m_{1,2}$ , и  ${}_{(3,4)}p$ )-компонентов в  $\mathbf{6}^{\text{ти}}$  компонентной  $\mathbf{k}^{(2)}$ -системе.

В данной работе изучается (на основе компьютерного моделирования и упомянутой принципиально новой усовершенствованной НК ММП  $\mathbf{k}^{(2)}(\mathbf{6})$ -Модели). Самый существенный в такой  $\mathbf{k}^{(2)}$ -системе: Вытеснительный Эффект (ВЭ) взаимодействия двух распространяющихся в матрице НК концентрационных  $X_{1,2}(L,T)$ -волн. ВЭ зависит от величины входных концентраций; многокомпонентного диффузионного фактора  $\{\mathbf{D}_{3,4,5}\}$ , и от двухкомпонентного фактора селективности:  $\{K_{S1}$ -«вытеснителя»;  $K_{S2}$ -«вытесняемого»}, где  $K_{S1} > K_{S2}$ .

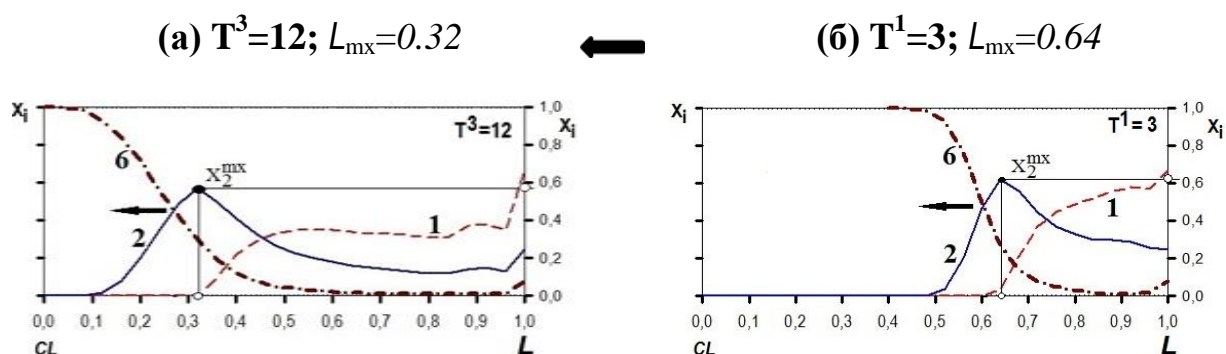
ВЭ эффект показан наглядно для одного из нескольких вариантов компьютерного расчета на Рис.(а,б) (внизу текста). Величина ВЭ количественно характеризуется максимальным значением:  $X_2^{\text{mx}}$ , в “вытесняемой”  $X_2(L,T)$ -волне (волной  $X_1$ -“вытеснителя”, Рис.(а),(б)). Скорость ММП НК процесса определяется совместным движением двух  $X_{1,2}$ -волн 1,2-компонентов, а именно:  $L_{\text{mx}}$ -расстоянием от начала движения “с вытеснением” ( $L=1$ ) до текущего момента времени ( $\mathbf{T}^{1-3}$ ; , где точки  $L_{\text{mx}}$  отмечены на оси L-абсцисс, Рис.(а,б), внизу).

Особое внимание уделено распространению (с течением времени T) характерной, интегральной  ${}_{k(2)}\mathbf{R}^0$ -волне ( $\mathbf{k}^{(2)}=\mathbf{6}$ ) в НК L-матрице, (хотя соответствующая  $\mathbf{D}_{k(2)}$ -диффузивность равна нулю,  $\mathbf{D}_6=0$ ). Две другие особые  $X_{m(1,2)}$ -концентрационные волны компонентов (комплексов)

распространяются без диффузии (т.к.  $D_{1,2}=0$ ). Особая  ${}_6R^0$ -волна ( $\mathbf{k}^{(2)}=6$ ) является *интегральной*, т.к. она включает в себя взаимодействие всех остальных  $\mathbf{n}$ -волн ( $\mathbf{n}=1,..5$ ) ММП НК процесса.

Такое *атипичное* распространение “особых”  $X_{1,2,6}$ -волн в отсутствии диффузии для 1,2,6-компонентов (т.е. при  $D_{1,2,6}=0$ ) имеет ясный физический смысл. Распространение этих *особых*  $X_{1,2,6}$ -волн определяется “комбинированным” поведением целевых  ${}_{(3,4)}p$ -компонентов, которое включает участие в двух видах ММП: (1) “трансформация масс” (на маршруте I, Селективность) в комбинации с  $\{D_{3,4p}; D_{j5}\}$ - мульти-диффузией в НК порах (на со-маршруте II,  $D_{3,4p;j5}>0$ ).

2. Визуализация “ЭВ” на основе авторских Научных Компьютерных Анимаций (в виде “НКА.avi”- видео файлов).



**Рис.** Вариант 1. Вытеснение (во времени  $T^{1-3}=3,..12$ ) распространяющихся в НК матрице  $L$ -мембраны ( $0 \leq L \leq 1$ )  $X_{1,2,6}(L, T)$ -волн концентраций двух, целевых 1,2 (и наносайтов,  $X_6$ )-компонентов в процессе ММП с использованием *би-функциональной* НК Модели для компьютерного моделирования ИО системы 6<sup>ти</sup> компонентов. Направление движения  $X_{1,2,6}$ -волн вдоль  $L$ -абсциссы показывает стрелка: ←

Осуществлена авторская *визуализация* результатов компьютерного моделирования с демонстрацией “ЭВ” (Эффекта Вытеснения) в результате взаимодействия двух  $X_{1,2}$ -концентрационных волн в ММП НК  $\mathbf{k}^{(2)}$ -ИО системе. Волна  $X_1$ , более селективного компонента 1 (с селективностью  $K_{S1}$ ) выполняет роль эффективного «вытеснителя», и «вытесняя»  $X_2$ -волну приводит к «концентрированию» (до величины  $X_2^{mx}$ ) компонента 2 с меньшей селективностью  $K_{S2}$ , где  $K_{S1} \gg K_{S2}$  (см. Рис.(а,б), *внизу*). Показано при математическом моделировании, что результат ЭВ зависит от ряда параметров: от соотношения  $K_{S1}/K_{S2}$ -селективностей;  $X_n^0$ -концентраций на входе в НК  $L$ -мембрану; а также от многокомпонентных  $\{D_{3-5}\}$ -диффузивностей *целевых*  ${}_{(3,4)}p^+$ -компонентов, и ко-ионов ( $\mathbf{j}=5$ ).

## 16

### ИСПРАВИТЬ ИЛИ ПУСТЬ ВСЕ ОСТАЕТСЯ ТАК, КАК ЕСТЬ? О ПОДМЕНАХ В ОПИСАНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Дейнека В.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, г. Белгород, deineka@bsu.edu.ru*

В методе теоретических тарелок, предложенном в 1951 году [1], под подвижной фазой понимается то, что реально движется, т.е. газообразная (или жидкая) среда, занимающая межчастичный объем. Следовательно, удерживание вещества определяется его задержкой в порах сорбента и в сорбционном слое, подавляющая часть которого находится именно в порах сорбентов. И фактор удерживания следует рассчитывать по формуле:

$$k_{ГПХ}(i) = \frac{t_R(i) - t_0^{ГПХ}}{t_0^{ГПХ}}, \quad (1)$$

где  $t_0^{ГПХ}$  – время, равное частному от деления межчастичного объема на объемную скорость подвижной фазы.

По физическому смыслу  $t_0^{ГПХ}$  – время удерживания частиц, не способных проникать в поры сорбента. Именно это время положено в основу оценки удерживания сорбатов в гель-проникающей хроматографии (ГПХ) [2].

В случае сложных природных экстрактов, в которых возможно присутствие полимерных соединений,  $t_0^{ГПХ}$  может быть определено по первому «системному» пику, хотя в условиях обращенно-фазовой хроматографии, в которой подразумевается взаимодействие сорбата с привитой фазой такое вещество подобрать проблематично. В качестве простой альтернативы можно использовать расчетный способ, приняв за межчастичный объем - 26% (характерный для плотнейшей шаровой упаковки) от объема колонки, обычно заполненной в настоящее время сферическими частицами с узким распределением по размерам.

При таком подходе время удерживания сорбата  $i$  равно сумме трех времен: времени перемещения сорбата в подвижной фазе (одинаковом для всех веществ),  $t_0^{ГПХ}$ , времени нахождения сорбата в порах,  $t_p(i)$ , и времени резиденции сорбата на (или в) стационарной фазе,  $t_{sp}$ . При этом  $t_p(i)$  равно произведению времени диффузии молекул  $i$  в одной поре  $\tau_p(i)$  (от входа до выхода из неё) на число таких входов молекулы  $i$  в поры по мере продвижения по слою сорбента,  $N_p$ :

$$t_p(i) = \tau_p(i) \cdot N_p. \quad (2)$$

$\tau_n$  практически не зависит от процессов, происходящих в подвижной фазе, но вероятность попадания молекул  $i$  в поры сорбента должна быть обратно пропорциональной скорости подвижной фазы,  $u$ :

$$N_p \sim 1/u. \quad (3)$$

В уравнении (2)  $N_p$  имеет смысл числа теоретических тарелок. Для хроматографической колонки длиной 250 мм, заполненной сферическими частицами диаметром 5 мкм, с эффективностью 20 000 теоретических тарелок высота одной теоретической тарелки составит 12.5 мкм, т.е. одна теоретическая тарелка содержит немногим менее 3-х слоев частиц сорбента.

Правилами ИЮПАК [2] регламентируется процедура определения времени удерживания так называемого несорбируемого вещества ( $j$ ),  $t_M$ , которое равно:

$$t_M = t_0^{PIX} + t_p(j) + t_{ext}, \quad (4)$$

в котором учитывается и время,  $t_{ext}$ , необходимое для прохождения всех паразитических соединений. Это «мертвое» время полагается использовать при расчете фактора удерживания:

$$k_M(i) = \frac{t_R(i) - t_M}{t_M}. \quad (5)$$

Эти же правила приписывают физический смысл параметру  $t_M$ , по которому это время определяется делением суммы межчастичного объема и объема пор сорбента (объем паразитических соединений пока исключим из рассмотрения) на объемную скорость подвижной фазы. Парадокс состоит в том, что движется фаза только в межчастичном объеме, а к ней добавляют и объем пор сорбентов, в котором нет движения фазы (но имеют место диффузионные процессы).

Параметр удерживания  $k_M(i)$  – не вытекает ни из какой теоретической модели – ни из метода теоретических тарелок, ни из исторически первых кинетических моделей, поскольку поры сорбента в них фигурируют как обезличенные параметры хроматографической системы.

Отметим, что уравнение (3) обеспечивает независимость (или слабую зависимость) удерживаемого объема сорбата от скорости подвижной фазы. Следовательно, объем пор, в который могут попадать молекулы сорбата  $i$ , не постоянен и зависит от скорости подвижной фазы. Объем пор определяется величиной  $N_p$ , – чем медленнее скорость движения подвижной фазы, тем выше эффективность системы, поскольку молекулы сорбата чаще попадают в поры сорбента (пока ситуацию не изменит продольная диффузия).

Таким образом, правилами ИЮПАК легализуется первая существенная подмена параметров хроматографического процесса.

Замена  $t_0^{PIX}$  на  $t_M$  в уравнении (5) в некоторой мере оправдана, если ее используют для расчёта термодинамических характеристик переноса сорбата из подвижной фазы на стационарную. Действительно,

для этой цели из удерживания сорбата необходимо исключить все варианты удерживания, кроме времени его нахождения в сорбционном слое. В этом отношении соблазнительно воспользоваться временем удерживания несорбируемого компонента. Но почему время блуждания несорбируемого компонента и исследуемого сорбата должны быть одинаковыми? Кажется разумным, что с ростом различия в молярных массах (в размерах) различия будут только возрастать. Очевидно, что наиболее надежным способом определения мертвого времени для расчета термодинамических параметров является метод, основанный на использовании гомологических рядов близким по структуре к исследуемому сорбату.

Процессы внутри пор протекают без учета процессов в истинно подвижной фазе, т.е. концентрации сорбата с межчастичном пространстве и в порах сорбента могут быть (и, скорее всего, являются) различными из-за внешне- и внутри-диффузионного торможения. В этом случае равновесие, если и устанавливается, то для распределения молекул сорбата между сорбционным слоем и объемом пор сорбента. Т.е. фактор удерживания сорбата однозначно определяется только соотношением времен нахождения сорбата в сорбированном состоянии и времени нахождения в порах:

$$k^*(i) = \frac{\tau_{sp}(i)}{\tau_p(i)}. \quad (6)$$

При правильно подобранном несорбируемом веществе для определения этого же соотношения можно воспользоваться формулой:

$$k^*(i) = \frac{t_R(i) - t_M}{t_M - t_0^{ГПХ}}. \quad (7)$$

Уравнения (5) и (7) различаются по параметрам в знаменателе, поэтому логарифмы факторов удерживания, рассчитанные по формуле (5) будут заниженными по сравнению с результатами использования уравнения (7). Но эти различия при расчете энтальпии переноса вещества из подвижной фазы на стационарную не принципиальны, поскольку не сказываются на наклоне прямой линии на графике Вант-Гоффа. При этом изменение энтропии этого процесса напрямую определить невозможно из-за невозможности определения фазового соотношения колонки. Но следует отметить, что фазовое соотношение колонки подменило положенное по термодинамике мольное отношение колонки в соответствующих уравнениях, но этот вопрос требует особого рассмотрения.

### Список литературы

1. Martin A.J.P., Synge R.L.M. *Biochem. J.* **35** (1941) 1358
2. Domínguez J.A.G., Diez-Maza J.C. *Pure Appl. Chem.* **73** (2001) 969.



## КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕСЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Занозина И.И.<sup>1,2</sup>, Спиридонова И.В.<sup>1</sup>, Бабинцева М.В.<sup>1</sup>, Занозин И.Ю.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>ПАО «СвНИИ НП», Новокуйбышевск; <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «СамГТУ», Самара  
[zanozinai@mail.ru](mailto:zanozinai@mail.ru)

Независимо от того, кто является собственником нефтеперерабатывающего предприятия (НПЗ), при проектировании и эксплуатации производства необходима исчерпывающая информация о качестве сырья, вовлекаемого в технологический процесс предприятия. Поэтому разработка и совершенствование оптимального комплекса лабораторных анализаторов и методического обеспечения является актуальной задачей исследователей с учетом развивающегося блока аналитического приборостроения РФ и зарубежья.

В данном докладе речь пойдет об аналитической и препаративной хроматографии в сочетании со спектральными, электрохимическими, химическими, физическими и др. методами, применяемыми при углубленном исследовании нефтяного сырья, технологических потоков и целевых продуктов нефтепереработки.

Не касаясь входного контроля сырья, где четко определены показатели качества, требующие оценки, обратим внимание, что при проведении исследований имеют право на легитимное существование либо стандартизованные методы: к ним относятся государственные и межгосударственные (ГОСТ Р, ГОСТ) методы испытания и методы тестирования других стран (ASTM, IP, UOP, EN, DIN и др.); либо методики измерения (МИ), прошедшие метрологическую аттестацию. Кроме того, при изучении состава и свойств нефтей, газовых конденсатов, дистиллятов различного фракционного состава и применении нового аналитического оборудования зачастую специалисты-аналитики отработывают новые методические варианты и приемы, а результаты, полученные в ходе разработки МИ дают полезную и необходимую информацию на стадии проектирования НПЗ, при выборе материала технологического оборудования, катализаторов процессов и т.д. Так называемые home-методы – неотъемлемая часть методического арсенала исследователей и специалистов аналитических, исследовательских лабораторий, центров, институтов.

Комплексный подход к оценке потенциала сырья и детального исследования качества узких нефтяных фракций вплоть до 600 °С, полученных в лабораторных условиях, дает возможность перспективного планирования производства, LP-моделирования и построения инженерных моделей НПЗ.

## 18 СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ФИЛЬТРАЦИИ ШУМОВ

Каламбет Ю.А.<sup>1</sup>, Козьмин Ю.<sup>2</sup>, Самохин А.<sup>3</sup>,  
<sup>1</sup>ООО «Амперсанд», Москва,

<sup>2</sup>Институт биоорганической химии, Москва,

<sup>3</sup>Московский Государственный Университет, Химический факультет  
*Kalambet@ampersand.ru*

Развит систематический подход к сравнению результатов работы различных методов фильтрации шумов. Подход состоит в исследовании результатов фильтрации для пика, на который много раз наложен разный шум. В погрешности сглаживания выделены случайная и систематическая составляющие. Было проведено сравнение ряда методов и выработаны рекомендации по их применению. Получены результаты для скользящего взвешенного среднего с несколькими вариантами распределения весов сглаживания, метода Савицкого-Голея, Адаптивного метода фильтрации шумов. Подход может использоваться для обоснования выбора параметров конкретного фильтра, а также для проверки пригодности новых методов сглаживания. Проводятся погрешности оценки основных параметров пика после сглаживания: площади, высоты, ширины на половине высоты. Введены новые критерии оценки качества сглаживания. Анонсируется новый метод фильтрации шумов, существенно повышающий отношение сигнал/шум хроматографических пиков.

## 19 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ ТОКЕМ И CHROMOLITE ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ И ТПЭ

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Милютин В.В.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, *Lubovfirsova@mail.ru*

Для разделения близких по свойствам элементов широко используется метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) с использованием сильноокислотных сульфокатионитов. Впервые данный метод был успешно использован для разделения смесей природных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Особое значение метод ВКХ приобрел при выделении в чистом виде радиоактивных РЗЭ и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из растворов от переработки отработавшего ядерного топлива [2].

Английская фирма «Purolite» и Российская компания «Токем», г. Кемерово разработали новый класс сульфокатионитов специально для хроматографии: «Chromalite CGC» и монодисперсные «Токем 308» и «Токем 304».

Целью данной работы было сравнительное изучение разделения РЗЭ методом ВКХ с использованием данных сорбентов. Марки исследованных сульфокатионитов и некоторые их характеристики приведены в табл.1.

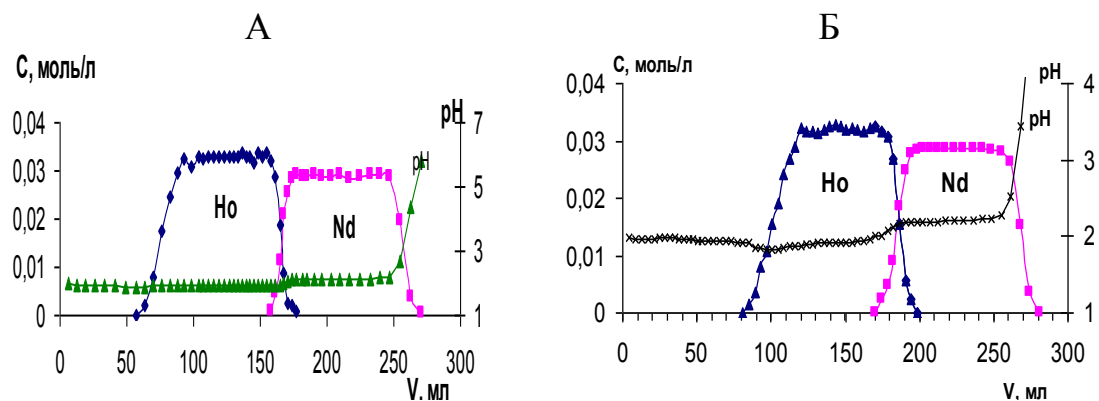
**Таблица 1.** Марки исследованных сульфокатионитов

| Марка катионита      | Размер зерен |         | Емкость,<br>мг-экв/мл |
|----------------------|--------------|---------|-----------------------|
|                      | Меш          | мкм     |                       |
| Chromalite CGC 200x8 | 50-100       | 150-300 | >1,7                  |
| Chromalite CGC 200x4 | 50-100       | 150-300 | 1,1                   |
| Токем 308            | 60-70        | 220-240 | 2,0                   |
| Токем 304            | 55-60        | 269     | 1,26                  |

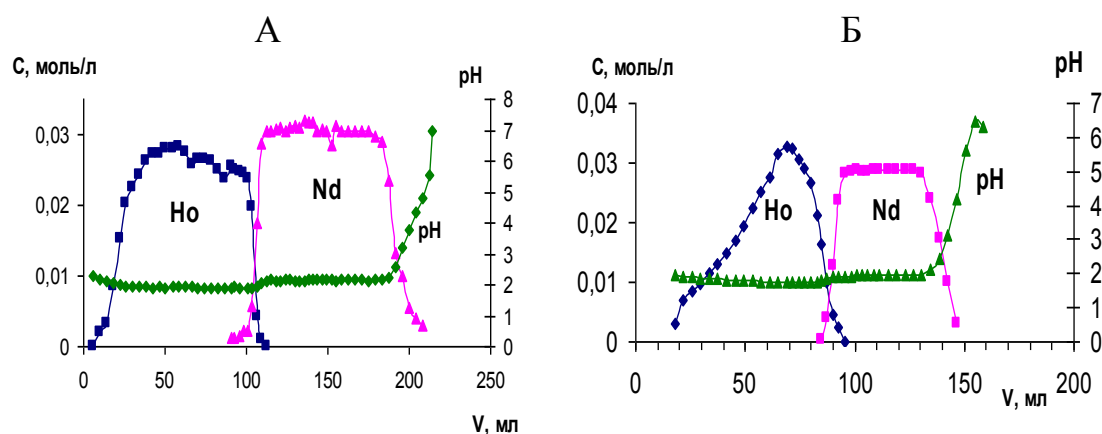
Опыты по разделению РЗЭ (на примере разделения Ho и Nd) проводили при 70°C. В качестве удерживающих использовали H<sup>+</sup>- или Zn<sup>2+</sup>-ионы. В качестве элюента использовали ДТПА – диэтилентриаминпентаацетат натрия с концентрацией 0,054 моль/л (20 г/л) pH 7,4-7,5.

**Таблица 2.** Параметры хроматографического разделения РЗЭ на исследуемых сульфокатионитах

| Марка катионита     | Удерж.<br>Ион    | Mr, моль/л |        | Скорость<br>движения<br>полосы<br>см/час | ВЭТТ/lga<br>(h*), см |
|---------------------|------------------|------------|--------|--|----------------------|
|                     |                  | Ho         | Nd     |  |                      |
| ChromaliteCGC 200x8 | H <sup>+</sup>   | 0,0321     | 0,0285 | 20,3                                     | 2,51                 |
| ChromaliteCGC 200x4 | H <sup>+</sup>   | 0,0326     | 0,0288 | 32,4                                     | 1,23                 |
|                     | Zn <sup>2+</sup> | 0,0445     | 0,0315 | 32,4                                     | 3,98                 |
| Токем 308           | H <sup>+</sup>   | 0,0329     | 0,0289 | 19,0                                     | 1,42                 |
| Токем 304           | H <sup>+</sup>   | 0,0264     | 0,0307 | 30,6                                     | 1,31                 |



**Рис.1.** Разделение РЗЭ на сульфокатионитах Токем 308 (А) и Chromalite CGC 200x8 (Б) в H<sup>+</sup>-форме



**Рис. 2.** Разделение РЗЭ на сульфокатионитах Токем 304 (А) и Chromalite CGC 200x4 (Б) в Н-форме

Результаты разделения РЗЭ на исследуемых сорбентах представлены в табл.2. и на рис. 1,2.

При использовании сорбентов с 8% содержанием ДВБ (рис.1) наблюдаются достаточно высокие концентрации РЗЭ в элюатах от 4,5 до 5,5 г/л, минимальная зона смешивания и высокоэффективное разделение.

Катиониты с 4% ДВБ (рис.2) имеют недостаточно высокую емкость, что компенсируется возрастанием в 1,5-1,6 раза скорости движения полосы по колонке (табл.2). Совокупность изменения констант ионного обмена всех обменивающихся ионов приводит к тому, что элютивные свойства сорбированного комплексона превалируют над вытеснительными свойствами ионов щелочного металла [3]. Поэтому ионы тяжелых РЗЭ (гольмий) и ТПЭ вымываются в элютивном режиме, кривая элюирования имеет характерный колоколообразный вид. Использование смолы в  $Zn^{2+}$ -форме приводит к уменьшению размытия переднего фронта гольмия, однако эффективность разделения РЗЭ при этом ухудшается (ВЭТТ/  $Ig\alpha$  увеличивается до 4 см). Аналогичные результаты в целом получаются и для сорбента Токем 304 с 4% ДВБ, но размытие переднего фронта гольмия проявляется в меньшей степени, также отсутствует ярко выраженное «плато», а эффективность разделения в этом случае также достаточно высока (ВЭТТ/  $Ig\alpha=1,31$  см).

Таким образом, сульфокатиониты Chromalite CGC 200x8, а также Токем-308 могут быть рекомендованы к применению на крупномасштабных установках для разделения смесей природных РЗЭ, а также для выделения таких радионуклидов как Рm-147, Am-243, изотопночистый Am-241, Cm-244, как аналоги известных сорбентов Dowex 50x8 и КУ-2x8. Пример такого использования сульфокатионита Токем 308 при выделении кюрия и америция из растворов от переработки отработавшего ядерного топлива на ПО «Маяк» приведен в [2].

Катиониты Chromalite CGC 200x4, а также Токем-304 с успехом могут быть применены для препаративного разделения относительно небольших количеств элементов (от сотен мг до нескольких г), а также

без всякого ограничения – для разделения РЗЭ, ТПЭ, ЩЗЭ в аналитических целях.

Эффективность разделения на катионитах Токем, вследствие их монодисперсности, несколько выше чем на катионитах Chromalite.

### Список литературы

1. Spedding F.H., Powell J.E., Wheelwright E.J. The separation of adjacent rare earths with ethylenediamine-tetraacetic acid by elution from an ion-exchange resin. // J. Am. Chem. Soc. 1954. V.76(2). P.612 - 613.
2. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А. и др. Разделение америция и кюрия с применением вытеснительной комплексообразовательной хроматографии на сульфокатионитах. // Вопросы радиационной безопасности. 2016. № 3. С.52-60.
3. Харитонов О.В., Фирсова Л.А. Теоретический анализ сорбции комплексонов на сульфокатионитах при вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1548-1552.

## 20

### СРЕДНИЙ МОЛЬНЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Славинская Г.В.

*ВГАСУ, г. Воронеж, E-mail:slavgv@mail.ru*

Идею заполнения пустот в ажурном каркасе воды свободными молекулами  $H_2O$  выдвинул О.Я. Самойлов еще в 1946 г. Позднее эта модель была рассмотрена Е. Форшлингом, который установил степень заполнения пустот равной 16 % при 273 К. По данным Г.А. Крестова она составляет 31,7 % при 293 К. По расчетам А.К. Лященко в интервале температур 283-333 К в чистой воде и свободной воде раствора электролита степень заполнения пустот молекулами  $H_2O$  примерно одинакова и укладывается в диапазон  $\gamma=0,2-0,3$ .

В работе [1] авторы высказали мнение, что вода является более ажурной структурой, чем водные растворы. Степень ажурности или плотности структуры можно оценить, на наш взгляд, величиной свободного пространства, то есть суммарным объемом пустот в единице объема раствора. Этот объем целесообразно отнести к одному моль вещества в растворе, включая воду:  $V_f$ ,  $см^3/моль$  [2].

Величина  $V_f$  – это разность между объемом раствора  $V_p$  ( $см^3$ ) и объемом всех находящихся в нем частиц  $v_\Sigma$  ( $см^3$ ), отнесенная к общему содержанию всех компонентов, включая воду ( $c_\Sigma$ , моль):

$$V_f = (V_p - v_\Sigma) / c_\Sigma \quad (1)$$

Для расчета величины  $V_f$  удобно исходить из объема  $V_p = 1000 \text{ см}^3$ :

$$V_f = \left[ 1000 - \left( c_{\text{раств}} v_{\text{раств}} + \sum_{i=1}^m c_i v_i \right) \right] / c_\Sigma, \quad (2)$$

где  $c_i, c_{\text{раств}}$  – содержание вещества и растворителя (моль), а  $v_i, v_{\text{раств}}$  – геометрический объем частиц растворенного вещества и молекул растворителя,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

$$V_f = \frac{1000 - 10d \left[ \frac{c_i}{M_i} \cdot v_i + \frac{(100 - c_i)}{M_{\text{раств}}} \cdot v_{\text{раств}} \right]}{10d \left[ \frac{c_i}{M_i} + \frac{100 - c_i}{M_{\text{раств}}} \right]} \quad (3)$$

Геометрический объем ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) ионов растворенного вещества:

$$v_i = \frac{4}{3} \pi (r_{k_i}^3 + r_{a_i}^3) N_A, \text{ а растворителя: } v_{\text{раств}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{раств}}^3 N_A,$$

где  $r_k, r_a, v_{\text{раств}}$  – радиусы катиона и аниона растворенного вещества и молекул растворителя,  $\text{см}$ ;  $N_A$  – число Авогадро ( $6,023 \cdot 10^{23}$ )  $\text{моль}^{-1}$ .

Значение  $V_f^o$  воды зависит от температуры и степени заполнения пустот молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . В интервале температур 273-373 К величина  $V_f^o$  равна 11,37-12,16  $\text{см}^3/\text{моль}$ . Объем молекул воды ( $r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,38 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3$ ) в одном ее моле постоянен:  $v_{\text{H}_2\text{O}} = 6,63 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Отсюда следует, что коэффициент упаковки молекул воды при  $0 \text{ }^\circ\text{C} = 0,368$ . То есть примерно 73 % объема воды – пустоты структуры.

Для расчета  $V_f$  водных растворов в результате подстановки в уравнение (3) значений  $v_{\text{раств}} = v_{\text{H}_2\text{O}} = 6,63 \text{ см}^3/\text{моль}$  и  $M_{\text{раств}} = M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,00 \text{ г/моль}$  получено выражение [2]:

$$V_f = \frac{1000 - \left[ \frac{10dc_\omega}{M_i} \cdot v_i + 3,683d(100 - c_\omega) \right]}{\frac{10dc_\omega}{M_i} + 0,555d(100 - c_\omega)} \quad (4)$$

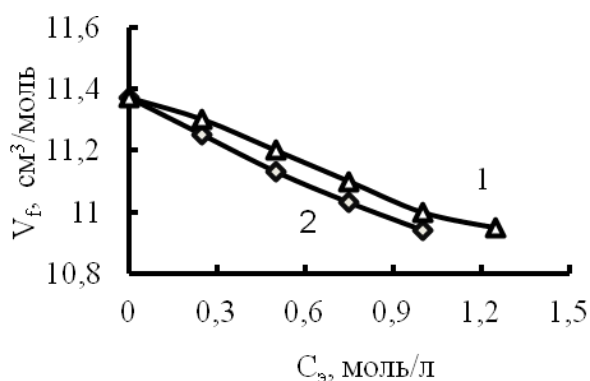
где  $d$  – плотность раствора вещества при данной температуре,  $\text{г/см}^3$ ;  $c_\omega$  – массовая доля вещества, %;  $M_i$  – молярная масса растворенного вещества,  $\text{г/моль}$ . Расчеты среднего свободного объема показали, что раствор может быть по структуре как более ажурным, так и менее ажурным, чем структура воды.

Согласно данным рис. 1, растворы соединений натрия имеют более плотную упаковку, чем сама вода. Причина – заполнение катионами вакантных полостей в структурной сетке воды. Это возможно в связи с тем, что  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$  ионы имеют радиусы 0,098; 0,143; 0,133 нм, что позволяет им встраиваться в пустоты с радиусом 0,156 нм. Такая же

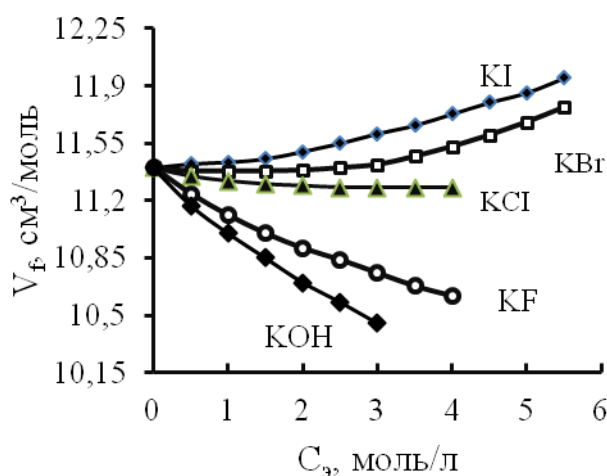
зависимость  $V_f$  для растворов LiOH. Поэтому значение  $V_f^o$  воды при растворении веществ уменьшилось, в результате этого  $V_f^p < V_f^o$ .

Но структура раствора может быть более ажурной, чем структура воды. Такая ситуация возникает в том случае, если образуется раствор по типу замещения молекул воды молекулами или ионами других веществ. Как показали наши расчеты [2], замещающими частицами могут быть не только ионы или молекулы, размеры которых превышают радиус полостей. Например, ионы калия (радиус 0,133 нм) могли бы все встраиваться в полости, однако только часть их замещает молекулы воды в структуре системы, остальные внедряются в вакантные пустоты. В такой ситуации ажурность воды, тем не менее, возрастает, например как показано на рис. 2.

В растворах KI и KBr (рис. 2) происходит разрыхление структуры за счет замещения молекул воды ионами солей, то есть это растворы замещения. В растворах внедрения (KF и KOH) структура менее ажурна, чем структура чистой воды, так как не только часть ионов калия, но также фторид- и гидроксид-ионы размещаются в полостях структуры воды. В растворах KCl пустот немного меньше, чем в чистой воде:  $V_f^p < V_f^o$ .



**Рис. 1.** Зависимость свободного среднего молярного объема от концентрации растворов солей: 1 - NaF; 2 - NaOH



**Рис. 2.** Свободный средний молярный объем в растворах солей калия в зависимости от их концентрации

По нашим расчетам хлорид-ион встраивается в структуру воды, вытесняя одну молекулу воды, при этом он частично занимает некоторую долю сводного пространства. Но при таком способе вхождения в воду концентрация частиц в воде не изменяется, так как происходит замещение одной молекулы воды одним хлорид-ионом.

### Список литературы

1. Яшкичев В.Н. Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 5. С. 1294.
2. Славинская Г.В. Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 1600-1605.

## 21

### ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Евдокимова М.А.

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королёва, Самара. kuraeva81@mail.ru*

Для разделения оптических изомеров органических соединений в настоящее время широко используют хиральную газовую хроматографию с циклодекстринсодержащими неподвижными фазами. Циклодекстрины (ЦД) и их производные растворяют в полимерном растворителе или прививают к полимерной цепи. Энантиоселективные свойства неподвижной фазы обеспечиваются за счет способности к образованию комплексов "гость - хозяин" между молекулой сорбата и молекулой циклодекстрина. Несмотря на широкое освещение аналитических аспектов использования ЦД в хроматографической практике, остается интерес к физико-химическому обоснованию селективных свойств подобных сорбентов, применению хроматографических методов для изучения условий образования и стабилизации комплексов включения в растворах с полимерными растворителями, а также определению различных термодинамических характеристик межмолекулярных взаимодействий с участием молекул ЦД.

Целью работы являлось изучение методом газовой хроматографии термодинамики сорбции органических соединений полимерными неподвижными фазами с растворенным перметилированным  $\beta$ -циклодекстрином (Me- $\beta$ -ЦД) и возможности образования комплексов «сорбат – макроцикл» в полимерном растворе.

В качестве полимерных растворителей использовали полиметилсилоксан (ПМС-100), полиметилфенилсилоксан (ПМФС) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). Неподвижные фазы содержали 90 мас. %



полимера и 10 мас. % перметилированного  $\beta$ -циклодекстрина (*гентакис*(2,3,6-*O*-триметил)- $\beta$ -циклодекстрин).

Сорбционное перераспределение малых проб сорбатов в системе газ–жидкость при  $V, T = \text{const}$  характеризовали константой распределения  $K_C = \lim C_L / C_G$  ( $C_L$  и  $C_G$  – молярные концентрации сорбата в жидкой и газовой фазах). Величину  $K_C$  рассчитывали на основании экспериментальных значений удельных объемов удерживания  $V_g^T$  сорбатов при температуре исследования (колонки):  $K_C = V_g^T \cdot \rho_L$ , где  $\rho_L$  – плотность жидкой неподвижной фазы. Стандартные дифференциальные изменения внутренней энергии  $\Delta_{sp}U^0$  и энтропии  $\Delta_{sp}S^0$  при сорбции из газовой фазы в условиях  $V, T = \text{const}$  рассчитывали на основании линейных зависимостей

$$\ln K_C = -\frac{\Delta_{sp}U^0}{RT} + \frac{\Delta_{sp}S^0}{R} + 1.$$

Установлено, что внесение макроцикла в полимер приводит к изменению удерживания, при этом для большинства соединений происходит возрастание  $K_C$ . Изменение константы распределения для оптических изомеров происходит селективно, что обеспечивает энантиоселективность исследуемых сорбентов. При этом в случае неполярного растворителя ПМС-100 наибольшая селективность проявляется для полярных молекул ментола ( $\alpha_{+/-} = 1,12$  при 120 °С), а в случае полярного ПЭГ-400 – для неполярных молекул лимонена ( $\alpha_{+/-} = 1,09$  при 90 °С).

Разность изменений внутренней энергии при сорбции из газовой фазы на колонках с макроциклом и без его добавки  $\Delta(\Delta_{sp}U^0)$  представляет собой теплоту (энтальпию) образования комплекса "сорбат–макроцикл". Показано, что для всех исследуемых систем "полимер - Me- $\beta$ -ЦД" для группы соединений наблюдаются неравенства  $\Delta(\Delta_{sp}U^0) < 0$  и  $\Delta(\Delta_{sp}S^0) < 0$ , что свидетельствует об экзотермическом эффекте комплексообразования и локализации молекул сорбата в полости макроцикла. Существуют соединения с практически атермическим тепловым эффектом комплексообразования, а также соединения с эндотермическим комплексообразованием и увеличением подвижности молекул сорбатов, т.е.  $\Delta(\Delta_{sp}U^0) > 0$ ,  $\Delta(\Delta_{sp}S^0) > 0$ .

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что комплексообразование по типу гость–хозяин в полимерных растворителях с добавками циклодекстрина во многом определяется энтропийным фактором.

*Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.*

## ПЛАНАРНАЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Красиков В.Д.<sup>1</sup>, Малахова И.И.<sup>1</sup>, Беляев А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург,

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, E-mail: lenchrom@hq.macro.ru

Переходные металлы Cu(II), Co(II), Zn(II) и Mn(II) относятся к биометаллам-микроэлементам, необходимым для жизнедеятельности живых существ. Дефицит или избыток элементов в организме человека проявляется патологиями в виде существенных биохимических, клинических и морфологических признаков. С нарушением обмена микроэлементов в организме связан патогенез ряда заболеваний (болезнь Коновалова-Вильсона, серповидно-клеточная анемия, рак предстательной железы, инфаркт миокарда, болезнь Альцгеймера и др.). Для количественного определения микроэлементов широко применяют спектрометрические и количественные химические хромофорные методы. Одним из наиболее важных физико-химических методов анализа макро- и микроэлементов является хроматография. Известно много примеров широкого применения полидентатных лигандов в различных вариантах ВЭЖХ, таких как хиральная, цвиттерионная, комплексообразующая и др.

Для увеличения селективности хроматографического разделения в работе использован прием по обеспечению многоточечной координации ионов переходных металлов относительно полидентатных функциональных хелатных групп адсорбента. В качестве хелатных групп (обеспечивающих специфические взаимодействия и тем самым, высокую селективность разделения) использовали карбоксильные группы имидодиуксусной кислоты (ИДУК). В научной литературе имеются данные о сорбционных свойствах силикагеля с привитой имододиуксусной кислотой. Однако эти данные относятся к сорбентам с характеристиками, отличными от сорбентов в ТСХ-фазе, а также другому хроматографическому режиму.

Целью работы является разработка способа экспресс-анализа ряда микроэлементов методами планарной хроматографии. В результате проведения исследований разработан способ группового анализа ионов переходных металлов - Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) на хроматографических сорбентах, модифицированных хелатными группами иминодиуксусной кислоты методами высокоэффективной планарной (тонкослойной) хроматографии. Показано, что ионная сила раствора незначительно влияет на фактор разделения в режиме планарной хроматографии катионов переходных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-08-00923.*

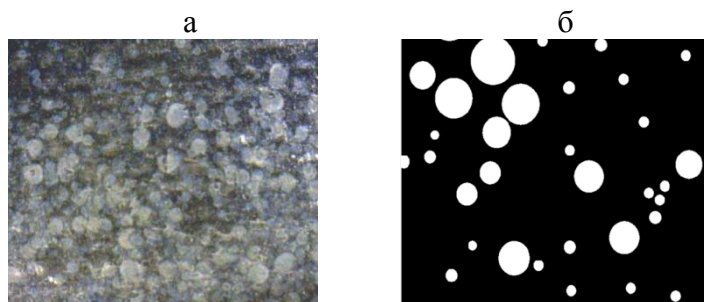
## ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНЕРТНЫМ ГИДРОФОБНЫМ МАТЕРИАЛОМ

Зырянова С.В., Письменская Н.Д.

*Институт мембран, Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия, e-mail: zyryanova.s.v@yandex.ru*

Электроконвекция рассматривается как явление, перспективное для увеличения скорости массопереноса и борьбы с поверхностным загрязнением при электродиализе (ЭД). В работах Мищук, Рубинштейна, Фама и других исследователей показано, что электрическая или геометрическая неоднородность ионообменной поверхности может способствовать развитию электроконвекции. Целью работы было исследование влияния морфологии поверхности на электрохимическое поведение анионообменных мембран, модифицированных инертным гидрофобным материалом.

Объектом исследования являлась серийно выпускаемая гомогенная мембрана АМХ (Astom, Япония), на образцы которой методом электронапыления была нанесена пленка инертного материала фторпласта-42 (Рис.1а). Модифицированные мембраны отличаются площадью покрытия модификатором. Оптические изображения этих образцов были контрастированы с помощью программы CorelDRAW X6 (64-Bit), показано (Рис. 1б), что эти пятна преимущественно имеют форму круга.

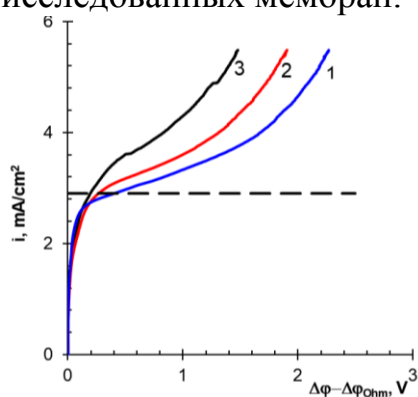


**Рис. 1.** Оптическая фотография модифицированной мембраны АМХ (а) и её контрастированное изображение (б).

### Результаты и обсуждение

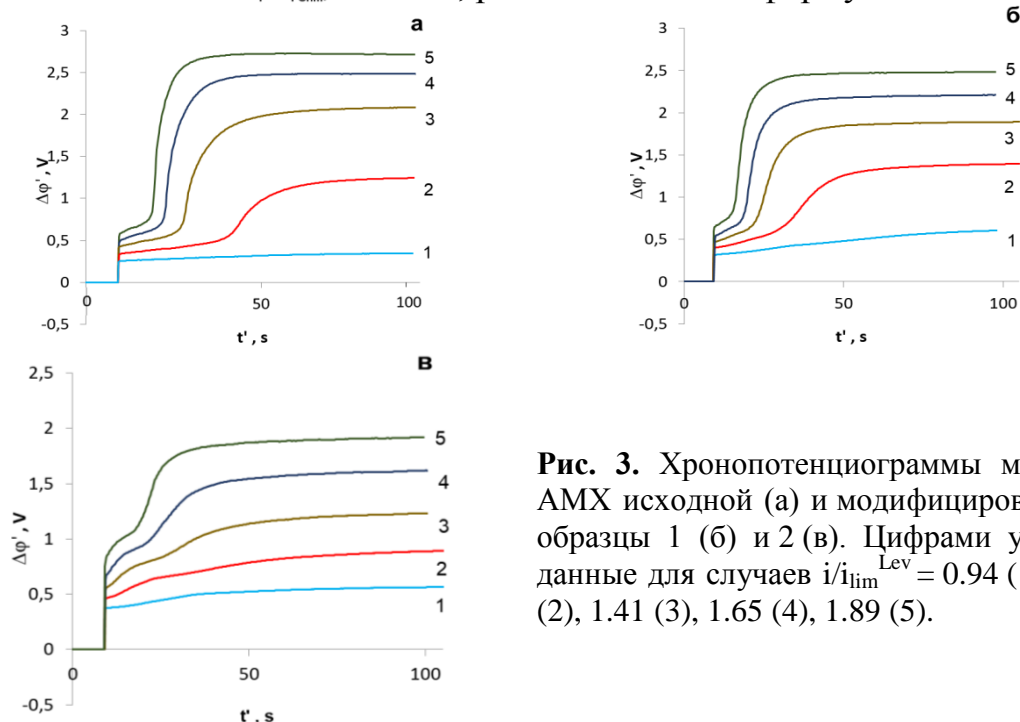
Измерения показали, что экспериментальный предельный ток на всех исследованных образцах превышает значение, рассчитанное по формуле Левека. Кроме того, вблизи предельного тока наблюдается снижение проводимости обедненного диффузионного слоя, которое можно видеть на приведенной вольтамперной характеристике. В случае модифицированных мембран эти изменения формы кривых выражены сильнее, чем для исходной мембраны.

На рис. 2, 3 представлены электрохимические характеристики исследованных мембран.



**Рис. 2.** Вольт-амперная характеристика АМХ исходной (1) и модифицированных образцов 1(2) и 2(3).

Прерывистой линией показан предельный ток, рассчитанный по формуле Левека.



**Рис. 3.** Хронопотенциограммы мембран АМХ исходной (а) и модифицированных, образцы 1 (б) и 2 (в). Цифрами указаны данные для случаев  $i/i_{lim}^{Lev} = 0.94$  (1), 1.18 (2), 1.41 (3), 1.65 (4), 1.89 (5).

Форма начальных участков хронопотенциограмм также отличаются от классических. Рост потенциала в первые несколько секунд после включения тока быстрее, чем для исходной мембраны (рис. 3б), либо сменяется небольшим его падением (рис. 3в).

Мы связываем отклонения формы вольтамперных кривых и хронопотенциограмм от классической с развитием электроконвекции по механизму электроосмоса первого рода. В соответствии с недавно опубликованными работами наличие волнообразной поверхности (исходная мембрана) и гидрофобных пятен полимера (модифицированные мембраны), которые создают электрическую неоднородность, а также чередование более и менее гидрофильных участков поверхности, должно способствовать увеличению тангенциальной электрической силы. Эта сила действует на равновесную область пространственного заряда. В результате у поверхности мембран возникают небольшие электроконвективные вихри, которые доставляют более концентрированный раствор к ее поверхности.

В дальнейших исследованиях планируется оптимизировать морфологию поверхности модифицированных мембран, чтобы добиться более заметной интенсификации этого вида электроконвекции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда  
Фундаментальных Исследований, (грант 15-58-16005\_НЦНИЛ\_а).*

## 24

### **ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ИЗ ПОРОШКА ИОНОМЕРА И ДОПАНТА**

Прихно И.А., Сафронова Е.Ю.

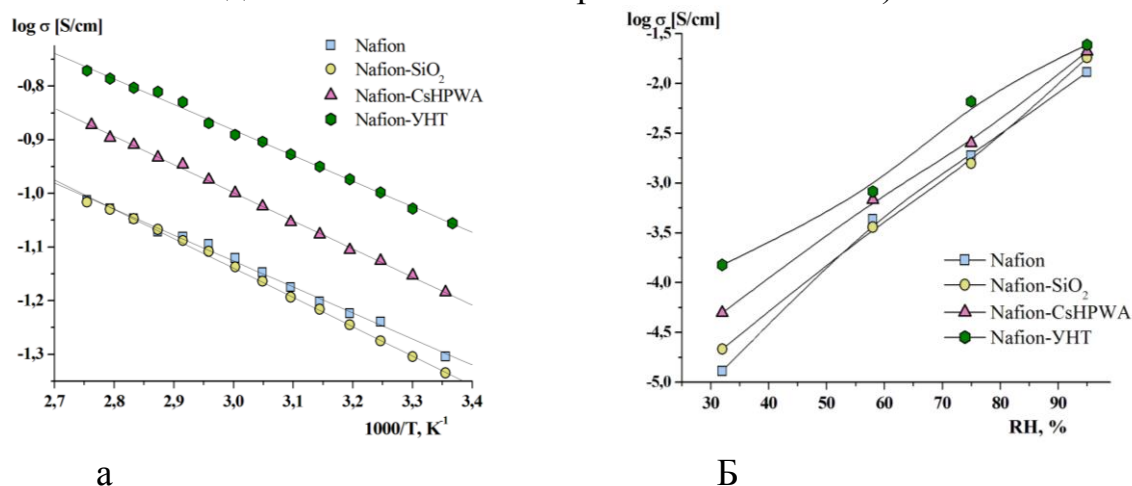
*Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, Москва,  
[ivan\\_prikhno@mail.ru](mailto:ivan_prikhno@mail.ru)*

Такую острую проблему, как загрязнение окружающей среды, было предложено решать с помощью альтернативных источников энергии, в частности, топливных элементов. Одним из ключевых элементов этого устройства является протонпроводящая мембрана, в качестве которой сейчас наиболее часто используются мембраны типа Nafion. Для борьбы с ее недостатками, к примеру, недостаточной проводимостью при низкой относительной влажности, применяются такие подходы, как модификация различными допантами. Как правило, для модификации применяются либо синтез допанта в порах готовой мембраны, либо отливка мембраны из раствора с частицами допанта. Вместе с тем интересным представляется использование методики получения гибридной мембраны путем горячего прессования порошка полимера и порошка допанта, хотя такой подход в литературе практически не описан. Таким образом, целью данной работы стало получение гибридных мембран на основе порошка иономера Nafion и различных допантов.

Для получения порошка мембраны она была переведена в тетрабутиламмониевую (ТБА) форму путем обработки ее раствором гидроксида ТБА в метаноле, после чего растворена в метаноле в сольвотермальных условиях. Полученный раствор был выпарен, а остаток помолот в планетарной мельнице. По данным РФА, получен аморфный порошок. ИК-спектр подтверждает состав полученного порошка. В качестве допантов были использованы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $\text{CsHPWA}$ ) и углеродные нанотрубки (УНТ). Оксид кремния был получен стандартным золь-гель методом из тетраэтоксисилана путем гидролиза.  $\text{CsHPWA}$  был получен путем осаждения средней соли из раствора карбоната цезия с помощью фосфорновольфрамовой кислоты с последующей обработкой средней соли разбавленной азотной кислотой. Были использованы углеродные нанотрубки Таунит S12, очищенные путем

обработки разбавленной азотной кислотой. Для подтверждения состава допантов были применены методы РФА и ИК-спектроскопии. Мембраны были получены путем горячего прессования порошка Nafion в ТБА-форме с соответствующим количеством допанта при  $145^{\circ}\text{C}$  в течение 20 минут. Для кондиционирования полученные мембраны были обработаны 4 М раствором серной кислоты в изопропанол в течение часа при  $70^{\circ}\text{C}$ , после чего дважды деионизованной водой при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 1.5 часа. Полученные образцы были обозначены как Nafion (немодифицированный образец), Nafion-SiO<sub>2</sub>, Nafion-CsHPWA и Nafion-УНТ (модифицированные 1 масс. % соответствующего допанта образцы).

Наличие наночастиц допанта в полученных образцах было подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Влагосодержание всех образцов превышает 30%, наибольшим оно является для образца Nafion-УНТ (36.9%). На рисунке 1 представлены результаты измерения проводимости полученных образцов. Образец Nafion-УНТ характеризуется наиболее высокой проводимостью как в контакте с водой, так и при низкой влажности (0.070 См/см при  $30^{\circ}\text{C}$  в контакте с водой и  $1.5 \cdot 10^{-4}$  См/см при RH=32% и  $30^{\circ}\text{C}$ ).



**Рис. 1.** Зависимость протонной проводимости от температуры (а) и относительной влажности при  $30^{\circ}\text{C}$  (б) для полученных мембран.

Для исследования транспорта анионов через мембраны было проведено измерение скорости диффузии 0.1 М раствора HCl. Наименьшей скоростью транспорта анионов обладает образец Nafion-УНТ ( $2.43 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с против  $3.80 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с для немодифицированного образца).

Таким образом, методом горячего прессования были получены гибридные мембраны, пригодные для применения в топливных элементах. Наиболее эффективным является образец, содержащий углеродные нанотрубки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(проект 15-38-70005).*

## **СЭМ-ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МА-40 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА СИЛЬНОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД**

Яцев А.М., Акберова Э.М., Васильева В.И., Малыхин М.Д.  
*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж,  
e-mail: viv155@mail.ru*

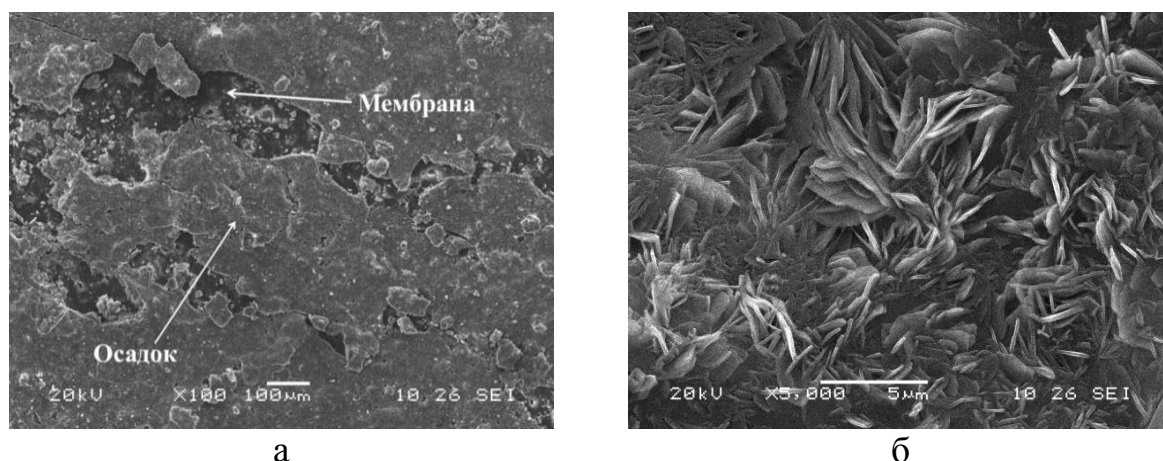
Главным ограничением, ухудшающим эффективность электродиализа при деминерализации природных вод, является снижение электрохимической активности мембран под воздействием поляризационных и температурных эффектов, а также осадкообразования. Выпадение в осадок на поверхности и в объеме мембран труднорастворимых солей и гидроксидов значительно ухудшает их эксплуатационные характеристики, так как экранирует поверхность мембран и приводит к прекращению переноса электрического тока. Целью настоящей работы являлся анализ микроструктуры и выявление механизма снижения транспортных свойств анионообменной мембраны МА-40 после электродиализа сильноминерализованных природных вод методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В качестве объектов исследования были выбраны образцы выпускаемой ООО ИП «Щекиноазот» анионообменной мембраны МА-40, проработавшие длительное время в электродиализаторе реверсного типа при обессоливании и в аппарате-концентраторе при концентрировании природных вод. Гетерогенная мембрана МА-40 изготавливается вальцовкой из композиции дисперсного ионообменника и полиэтилена низкого давления при последующем горячем прессовании листов с армирующей тканью (капрон). Образец мембраны для исследований был извлечен после 1000 часов работы из приэлектродной секции реверсного электродиализного аппарата, используемого для обессоливания природных вод Аральского региона. Ресурсные испытания проведены АО «Мембранные технологии» (Казахстан), им же предоставлены образцы для исследований.

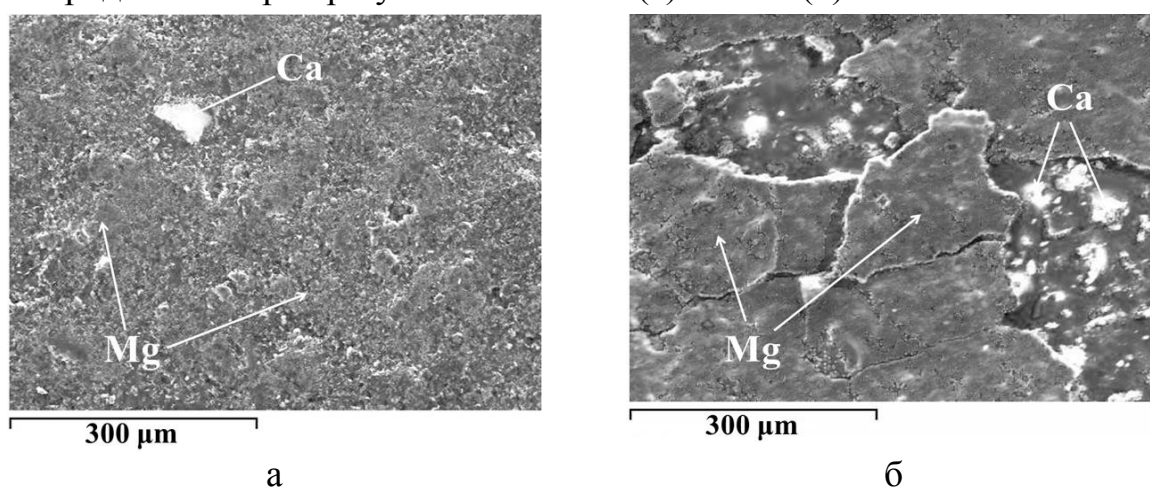
Морфологию поверхности сухих образцов мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6380 LV (Япония), оснащенный энергодисперсионным анализатором элементного состава.

Электронно-микроскопические изображения поверхности образца мембраны МА-40 из приэлектродной секции реверсного электродиализатора представлены на рис. 1. Визуально можно наблюдать образование осадка на обеих поверхностях мембраны, который локализован не только в областях с хорошей электропроводностью, где находятся частицы ионообменника, а покрывающего пленкой практически всю поверхность.





**Рис. 1.** СЭМ-изображения обращенной к электроду отдающей поверхности мембраны МА-40 из приэлектродной секции реверсного электродиализатора при увеличении 100 (а) и 5000 (б)



**Рис. 2.** Композитные рентгеновские карты распределения Mg (серый цвет) и Ca (белый цвет) на принимающей поверхности 1 (а) и обращенной к электроду отдающей поверхности (б) анионообменной мембраны МА-40 из приэлектродной секции реверсного электродиализатора (увеличение 200)

Композитные рентгеновские карты распределения элементов Са и Mg по поверхностям анионообменной мембраны МА-40 (рис. 2) и результаты рентгеноспектрального микроанализа компонентного состава осадка показали преимущественное содержание Mg и присутствие элементов Са и Fe.

Образование осадка гидроксидов является следствием увеличения рН раствора в примембранной области и растворе электродной секции. При превышении предельной плотности тока образовавшиеся вследствие гетеролитической реакции диссоциации воды потоки гидроксильных ионов через анионообменные мембраны приводят к локальному увеличению рН раствора в примембранной области и созданию условий для образования осадков в секции концентрирования. В этом случае у отдающей поверхности анионообменной мембраны МА-40 в электродной секции происходит подщелачивание раствора, а у принимающей поверхности этой мембраны в смежной секции



обессоливания – подкисление. Снижение величины рН препятствует выпадению осадков карбоната кальция и гидроксида магния и кальция. При увеличении рН обрабатываемых растворов возможно осаждение малорастворимых карбонатов вследствие нарушения углекислотного равновесия в системе. Элементный состав поверхности мембраны, находящейся в электродной секции, соответствует характерным кристаллам гидроксида магния  $Mg(OH)_2$ .

Выявлено, что осадкообразование затрагивает не только поверхность, но и объем мембраны. В случае анионообменной мембраны при диссоциации воды на межфазной границе ионы водорода мигрируют в обессоленный раствор, а гидроксид-ионы – в мембрану. Увеличение рН внутреннего раствора в мембране способствует осадкообразованию. Сопоставление данных об элементном составе среза и композитные рентгеновские карты распределения элементов позволяют сделать вывод о различном содержании и различной локализации осадка по площади сечения. Если на поверхности мембраны преимущественно образуются нерастворимые соединения Mg, то в фазе мембраны с обеих сторон от поверхности установлено образование  $CaCO_3$ .

*Микрофотографии поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.  
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ  
(проект № 15-08-05031).*

## 26

### **СИНТЕЗ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТОНАКЦЕПТОРНЫМИ И ПРОТОНДОНОРНЫМИ ДОПАНТАМИ**

Юрова П.А., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б.

*Лаборатория ионики функциональных материалов ИОНХ РАН  
[polina31415@mail.ru](mailto:polina31415@mail.ru)*

Уже длительное время мембраны используются для процессов водоочистки [1] и в водородной энергетике [2], за счёт новых исследований с каждым годом эффективность их применения растёт. Кроме поиска путей синтеза принципиально новых мембранных материалов весьма интересной задачей является модификация уже существующих промышленных мембран. Благодаря модификации можно получить материалы с заранее предсказанными свойствами, что в случае синтеза новых материалов является затруднительным. Также модификация одной промышленной мембраны различными методами позволяет получить ряд материалов с различными свойствами.

В ходе представленного исследования были получены следующие группы образцов на основе катионообменной мембраны МК-40:

1) с поверхностным слоем МФ-4СК, объёмно модифицированным полианилином, оксидом кремния, циркония с функционализированной поверхностью (рис 1),

2) объёмно модифицированные оксидом церия методом *in situ*,

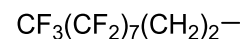
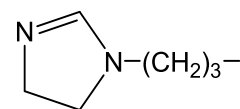
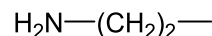
3) с градиентным распределением оксида циркония по толщине мембраны методом *in situ* за счёт односторонней, двусторонней и синхронной диффузии сквозь мембрану прекурсора и раствором аммиака.

Для полученных образцов были измерены проводимость (таблица 1) и диффузионные параметры.

**Таблица 1.** Проводимость полученных образцов ( $\sigma$ ), Ом<sup>-1</sup>См<sup>-1</sup>, при 30 °С

| Мембрана  | Без модификации                                |                |                |  |       |       |
|---|--|----------------|----------------|--|-------|-------|
| МК-40   | 0,029  |                |                |  |       |       |
| Поверхностная модификация                                 |  |                |                |  |       |       |
| Мембрана  | Массовая доля ПАНИ                             |                |                |  |       |       |
|   | 0%   | 1%             | 2%             | 3%   | 5%    | 15%   |
| МК-40 + МФ-4СК+ПАНИ                                       | 0,044  | 0,046          | 0,054          | 0,041  | 0,039 | 0,026 |
| Группы на поверхности оксида                              |  |                |                |  |       |       |
|   | -  | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>   |       |       |
| МК-40 + МФ-4СК + SiO <sub>2</sub>                         | 0,045  | 0,049          | 0,041          | 0,044  |       |       |
| МК-40 + МФ-4СК + ZrO <sub>2</sub>                         | 0,048  | 0,052          | 0,046          | 0,049  |       |       |
| МК-40 + МФ-4СК + ZrO <sub>2</sub><br>(сульфированный)     | 0,050  | 0,054          | 0,047          | 0,050  |       |       |
| Объёмная модификация                                      |  |                |                |  |       |       |
| Получено из (массовая доля полученного CeO <sub>2</sub> ) |  |                |                |  |       |       |
|   | 0,2 М Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (7,6%) |                |                | 0,2М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] (4,8%) |       |       |
| МК-40 + CeO <sub>2</sub>                                  | 0,003  |                |                | 0,005  |       |       |
| Градиентная модификация                                   |  |                |                |  |       |       |
| Получено из   |  |                |                |  |       |       |
| Мембрана  | 1М раствор ZrCl <sub>4</sub>                   |                |                | 0,1М раствор ZrCl <sub>4</sub>   |       |       |
| МС-40 + ZrO <sub>2</sub> одностор                         | 0,021  |                |                | 0,022  |       |       |
| МС-40 + ZrO <sub>2</sub> двустор                          | 0,015  |                |                | 0,014  |       |       |
| МС-40 + ZrO <sub>2</sub> синхрон                          | 0,018  |                |                | 0,021  |       |       |

Модификация мембран поверхностным слоем с включениями полианилина позволяет увеличить скорость транспорта протона в кислой среде за счет дополнительной сорбции протонов из раствора, что приводит к увеличению проводимости мембран. Отдельно следует отметить асимметрию транспортных характеристик и ее обращение с ростом концентрации полианилина в модифицирующем слое за счет формирования в мембране искусственного градиента концентрации ионов.



**Рис. 1.** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R<sub>3</sub> соответственно, с помощью которых достигалась функционализация поверхности оксидов.

Модификация с помощью нанесения МФ-4СК, содержащей оксиды с функционализированной поверхностью приводит к асимметрии диффузионных параметров и увеличению проводимости, выраженных в разной степени в зависимости от состава.

Объемная модификация оксидом церия приводит к снижению проводимости и увеличению избирательности мембраны к катионам. Образцы с градиентным распределением оксида циркония по толщине показывают снижение проводимости, увеличение коэффициентов диффузии и значительное увеличение избирательности к катионам.

Увеличение проводимости почти всех полученных образцов показывает перспективность использования представленных методов модификации мембран. Односторонняя модификация позволяет добиться асимметрии ионообменных свойств, что приближает свойства синтетических мембран к биологическим и выводит процессы разделения и очистки жидкостей на новый уровень.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
(проект № 16-13-00127)*

### **Список литературы**

1. Perfluorinated Ionomer Membranes. Ed by Eisenberg A., Yager H.L. Washington // Am. Chem. Soc. 1982, 500 p.
2. Ярославцев А.Б. Заболоцкий В.И. Никоненко В.В. //Успехи химии, 2003, Т. 72. С. 438.

## **27**

### **ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ТОЛЩИНЫ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МНОГОЗАРЯДНЫЕ ИОНЫ**

Гиль В.В., Мареев С.А., Никоненко В.В.

*Кубанский государственный университет, Краснодар, e-mail:  
violetta\_gil@mail.ru*

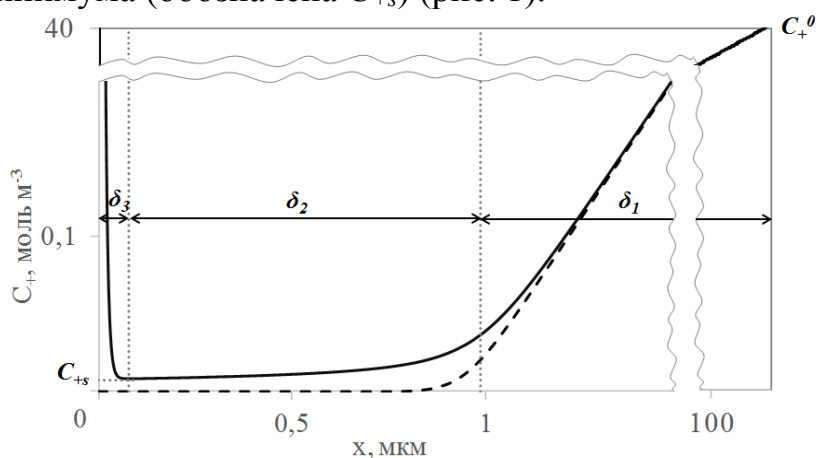
В настоящее время установлено, что основным механизмом сверхпредельного тока через ионообменные мембраны в электродиализных системах при переработке разбавленных растворов является электроконвекция (ЭК) [1]. ЭК может уменьшать толщину диффузионного пограничного слоя (ДПС) в несколько раз. Природа противоиона, в частности его способность структурировать воду, играет важную роль в развитии ЭК. Цель данной работы состоит в изучении зависимости структуры ДПС у поверхности мембраны от плотности тока в растворах бинарных электролитов, содержащих одно- и двухзарядные

противоионы. Прогнозирование поведения мембранных систем в растворах различных электролитов может помочь оценить риск осадкообразования на поверхности и в объеме мембраны при переработке растворов, содержащих ионы жесткости ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т.д.).

Экспериментальные вольт-амперные характеристики (ВАХ) были получены для систем с тремя различными растворами ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ ) одинаковой концентрации (0.02 М). Исследования были проведены с использованием гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 (Щекиноазот, Россия). Методика проведения эксперимента и полученные экспериментальные данные подробно описаны в [2].

ДПС толщиной  $\delta$  состоит из трех зон: электронейтральной зоны толщиной  $\delta_1$ ; электромиграционной зоны расширенной области пространственного заряда (ОПЗ) толщиной  $\delta_2$ , где диффузионный вклад потоков гораздо меньше электромиграционного; и квазиравновесная зона ОПЗ, примыкающая к поверхности мембраны (квазиравновесный двойной электрический слой (ДЭС)) толщиной  $\delta_3$ .

При приближении к мембране концентрация противоионов уменьшается почти линейно в электронейтральной зоне, затем медленно уменьшается в электромиграционной зоне и стремительно растет в квазиравновесной зоне. Электромиграционная и квазиравновесная зоны разделяются точкой, в которой  $dC_+/dx=0$  и концентрация противоионов достигает минимума (обозначена  $C_{+s}$ ) (рис. 1).



**Рис. 1.** Схематическое изображение структуры ДПС у поверхности мембраны МК-40 в растворе  $\text{CaCl}_2$  при отношении тока к току предельному  $I/I_{\text{lim}} = 2.2$ . Концентрационные профили противоионов (сплошные линии) и коионов (пунктирные линии) рассчитаны численно с помощью Comsol Multyphysics 5.0, величины  $C_{+s}$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $\delta_3$  определены аналитически по разработанному алгоритму.

Перенос ионов описывается системой уравнений Нернста-Планка и Пуассона (НПП), решение которой дает следующее выражение:

$$\left(C_+^0 - C_{+s}\right) \left(1 - \frac{z_+}{z_-}\right) \frac{z_+ F D_+}{I} + \frac{\varepsilon_0 R T I}{2 F^3 D_+ z_+^3 C_{+s}^2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_0 R T}{2 F^2 z_+^2 C_{+s}}} = \delta, \quad (1)$$

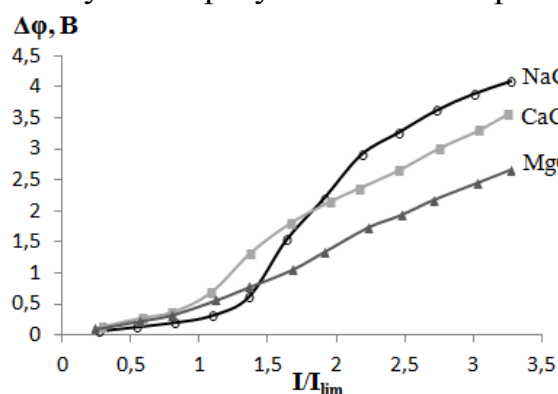
где  $D_i$ ,  $z_i$  – коэффициент диффузии и зарядовое число ионов сорта  $i$  ( $i=+,-$ ), соответственно;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Три слагаемых в левой части уравнения (1) являются толщинами трех зон ДПС:  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  и  $\delta_3$ , соответственно. Их значения при заданной плотности тока были определены путем обработки экспериментальных ВАХ (рис. 2).

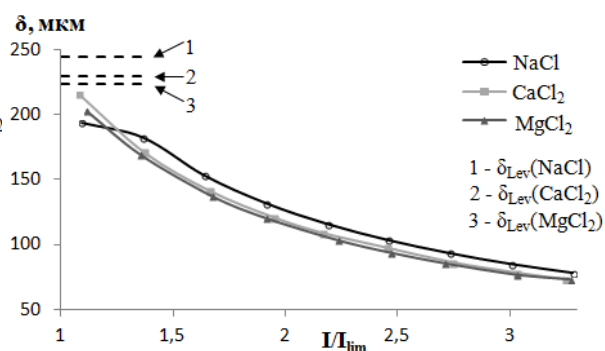
Зависимости общей толщины ДПС и толщин его составных частей от отношения  $I/I_{lim}$  для трех исследуемых электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ ) показаны на рис. 3 и 4.

Величины  $\delta$ ,  $\delta_2$  и  $\delta_3$  изменяются в последовательности  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  (рис. 3 и 4). Чем больше экспериментальный СП для заданного отношения  $I/I_{lim}$ , тем меньше  $C_{+s}$ , и тем выше значения  $\delta$ ,  $\delta_2$  и  $\delta_3$ .

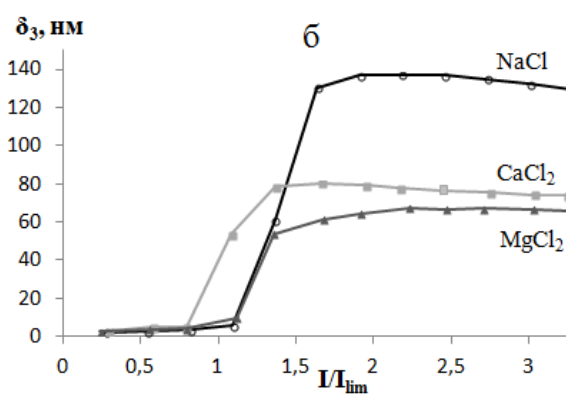
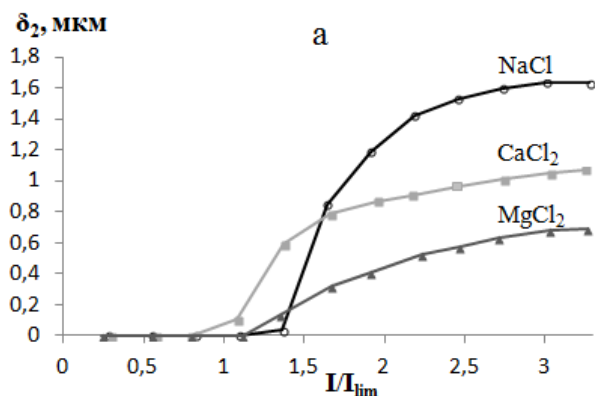
На рис. 3 также показаны величины  $\delta_{Lev}$ , рассчитанные по уравнению Левека [3]. Для всех электролитов величина  $\delta_{Lev}$  приблизительно согласуется с результатами экстраполяции зависимости  $\delta - I/I_{lim}$  на  $I/I_{lim} = 1$ .



**Рис. 2.** Экспериментальные ВАХ. Предельные плотности тока рассчитаны по уравнению Левека.



**Рис. 3.** Зависимость  $\delta$  от плотности тока, нормированной на предельный ток.



**Рис. 4.** Зависимости  $\delta_2$  (а) и  $\delta_3$  (б) от плотности тока, нормированной на предельный ток.

При  $I < I_{\text{lim}}$  расширенная часть ОПЗ отсутствует, и весь пространственный заряд находится в квазиравновесном ДЭС. Когда плотность тока превышает предельное значение,  $\delta_2$  принимает макроскопические значения, сравнимые с толщиной ДПС  $\delta$  (рис. 4а).

Как видно из рис. 4б, толщина квазиравновесного ДЭС для ионов  $\text{Na}^+$  существенно выше, чем для двухзарядных ионов. В дополнение к причинам, приведенным выше, следует обратить внимание, что  $\delta_3$  обратно пропорциональна зарядовому числу противоиона (уравнение (4)).

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 17-08-01442).*

### **Список литературы**

1. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E 2000. V. 62. P. 2238.
2. Gil V.V., Andreeva M.A., Pismenskaya N.D., [et al.] // Petroleum Chem. 2016. V. 56. P. 440.
3. Gnusin N.P., Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Urtenov M.K. // Sov. Electrochem. 1986. V. 22. P. 273 (in Russian).

## **28**

### **ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОЙ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ПРОТЕКАНИЕМ КОНКУРИРУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ**

Хохлова О.Н.

*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет*

Многокомпонентные ионообменные системы с участием аминокислот характеризуются многообразием путей протекания процесса и достижения состояния системы с заданным составом фаз. Возможность многоточечных взаимодействий аминокислот в фазе сорбента, участие их в протолитических, ассоциативных и других процессах в растворе и ионообменнике требует учета этих фактов при термодинамическом описании таких сложных систем. Помимо протекания *ионного обмена* (процесса, в результате которого меняется ионная форма сорбента), необходимо учитывать возможность *сверхэквивалентного (необменного)* поглощения вещества за счет действия специфических сил *без изменения ионной формы сорбента*, протекание которого возможно параллельно ионному обмену или после завершения последнего (при  $\bar{X}_i=1$ ). Экспериментальное и теоретическое выделение и описание ионообменной и необменной составляющей сорбции представляет сложную задачу химии сорбционных процессов.

Экспериментальное установление количества обменно и необменно поглощенного вещества возможно несколькими способами: зная суммарное количество поглощенной аминокислоты (по разности концентрации в растворе до и после сорбции) необменную составляющую можно определить по десорбции поглощенного вещества растворителем, а ионообменную составляющую - по десорбции электролитом с большей сорбционной способностью.

Важным этапом является установление компонентов системы - их числа и природы. Протолитические и ассоциативные равновесия, протекающие в многокомпонентном растворе до сорбции необходимо учитывать, как определяющие стартовый состав фаз. При этом важно значение рН, определяющее заряд частиц аминокислоты и ее роль в ионообменной системе (противоион, коион, нейтральная частица). Зная стартовый состав раствора и сорбента, записывают все возможные псевдобинарные ионообменные равновесия, число которых в общем случае не определяется числом ионов в стартовом составе системы, поскольку возможна перезарядка аминокислоты в фазе сорбента при наличии в нем  $H^+$  или  $OH^-$  ионов.

Поскольку необменно поглощенное вещество во внутреннем растворе подвержено действию ряда сил – ион-ионных, ион-дипольных, диполь-дипольных, образованию водородных связей, а ароматические радикалы аминокислот – гидрофобных сил, которые значительно слабее, то можно утверждать, что сверхэквивалентная сорбция частиц аминокислоты локализуется у полярных сорбционных центров различной природы (исходный минеральный или вошедший аминокислотный противоион) за счет взаимодействия по амино-карбоксылным группировкам, и может быть записана как стехиометрический процесс, коэффициент стехиометрии в котором рассчитывается по данным эксперимента, а «продукт реакции» определяется индивидуальными особенностями сорбционной системы. Например, при протекании сверхэквивалентной сорбции нескольких веществ в том случае, когда необменная сорбция сопровождается ионным обменом аминокислоты, необходимо учитывать образование как моно-, так и смешанных аминокислотных ассоциатов. Т.о. важным является определение и запись всех продуктов гетерогенных процессов в многокомпонентной ионообменной системе.

Для дальнейшего рассмотрения выбирают концентрационную шкалу, с использованием которой будут проведены расчеты. В отличие от ионного обмена, неосложненного сверхэквивалентным поглощением, для которого удобно использовать эквивалентные доли, сорбцию, протекающую по различным механизмам удобнее рассматривать с учетом молярных концентраций компонентов в растворе и выраженную моль/г в фазе сорбента. Зная качественный и количественный состав фаз, записав гетерогенные равновесия и их константы, рассчитывают коэффициенты и исправленные коэффициенты равновесия с использованием коэффициентов активности

ионов в фазе раствора для ионного обмена и сверхэквивалентной сорбции. Важно отметить, что полученные величины используют и характеризуют равновесное (результатирующее) состояние системы, в котором *все* процессы в контактирующих фазах достигли равновесия.

Термодинамические константы равновесия можно получить двумя путями – найдя коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, что представляет собой достаточно трудоемкий процесс решения системы, состоящей из логарифмированных и дифференцированных уравнений исправленных коэффициентов равновесия и уравнения Гиббса-Дюгема, или получив и использовав формулы для расчета интегральных термодинамических констант равновесия.

Из полученных величин констант равновесия находят интегральные и дифференциальные энергии, энтальпии (при наличии температурных зависимостей) и энтропии сорбции.

Таким образом, экспериментальное выделение ионообменной и необменной составляющей сорбции, использование представления о стехиометричности процесса необменного поглощения и учет индивидуальных особенностей закрепления и формирования «продукта» необменной сорбции позволяет получить равновесные термодинамические характеристики обменной и необменной сорбции в многокомпонентных системах с участием аминокислот.

## 29

### ГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ИЗ ПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Вигдорович В.И.<sup>1,3</sup>, Есина М.Н.<sup>2</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>2</sup>, Шель Н.В.<sup>3</sup>,  
Жуковская Т.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Тамбов.

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», Тамбов. <sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов. E-mail: vits21@mail.ru

Сорбционная очистка проточных растворов, содержащих один, два или несколько поллютантов изучена очень ограниченно. Назовем такие растворы моно-, би- или полиполлютантными. Кроме того, отметим, что кривые сорбции могут рассматриваться по крайней мере двояко: в координатах  $\rho$ ,  $\tau$  или  $\rho$ ,  $V$ . В первом случае величины  $\rho$  можно рассматривать в виде зависимостей:

$$\rho = C_{\tau}/C_0 \quad (1) \quad \text{или} \quad \rho = (C_0 - C_{\tau})/C_0 \quad (2)$$

где  $C_0$  и  $C_{\tau}$  – исходная концентрация соответствующего поллютанта и к моменту времени  $\tau$  от начала сорбции.



Коэффициент сорбции  $\rho$ , рассчитанный с использованием уравнения (1), характеризует долю поллютанта, оставшегося в исходной среде, по уравнению (2) - удаленного из него к моменту времени  $\tau$ .

Если кривые сорбции рассматриваются в координатах  $\rho$ ,  $V$ , то коэффициент сорбции  $\rho$  с учетом уравнений (3) и (4)

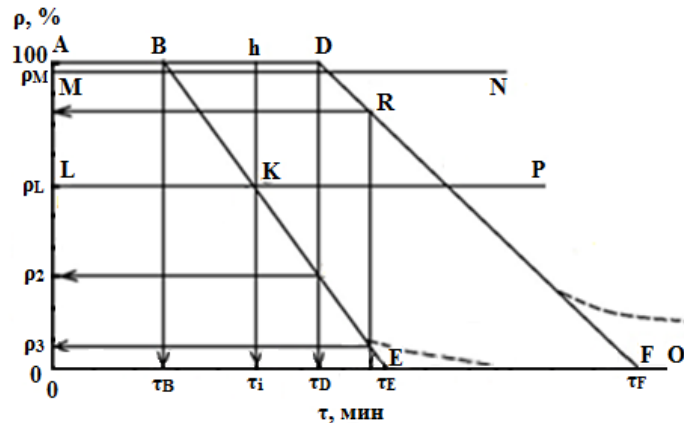
$$\rho = C_v / C_0 \quad (3) \quad \rho = (C_0 - C_v) / C_0 \quad (4)$$

характеризует ту же величину при вытекании из адсорбера заданного фиксированного объема элюата объемом  $V$ .

Рассмотрим картину на примере совместной сорбции двух загрязнителей в соответствии с рис. 1.

На верхней части рис. 1 зависимость ADFO схематически представляет собой изотерму сорбции более эффективно сорбирующегося загрязнителя П1. На участке AD, т.е. во временном интервале сорбции  $\tau \leq \tau_D$ , П1 сорбируется полностью, а  $\rho = 1$ .

Обычно при удалении загрязнителей из проточных растворов фиксируется момент времени, соответствующий началу их проскока. Однако, исходя из эколого-токсикологических требований, интерес представляет момент времени, при котором проскок достигает таких пределов, когда фактическая концентрация поллютанта в растворе, выходящем из адсорбера, превышает нормативно-допустимую, т.е.  $C_{П1} > ПДК_{в}$ . (ПДК<sub>в</sub> – предельно-допустимая концентрация  $i$ -го поллютанта в воде соответствующего назначения). Эта ситуация характеризуется линией MN, выше которой  $C_{П1}$  не превышает нормативно допустимую, а  $\rho \geq \rho_M$ .



**Рис. 1.** Схематическая кинетическая кривая сорбции первого П1 (ADFO) и второго (ADEO) поллютантов из биполлютантных растворов. Пояснения в тексте.

На участке DF величина  $\rho_{П1}$  линейно понижается со временем, что наблюдается достаточно часто и в точке F  $\rho_{П1}$  становится равным нулю. Следовательно, исчерпана динамическая емкость сорбента по П1 и далее на участке кинетической кривой FO  $C_{П1}$  элюата вытекающего из адсорбера, равна  $C_{0, П1}$ .

Кинетическая кривая второго поллютанта, далее обозначаемого как П2, представлена зависимостью ABEO. Вновь, теперь уже на участке AB

величина  $\rho_{П2}$  равна единице, во временном интервале  $\tau_D \leq \tau \leq \tau_E$  (нижний предел соответствует точке E на оси абсцисс)  $\rho_{П2}$  линейно снижается со временем и в момент времени  $\tau_E$  становится равным нулю. Далее на участке EO сорбция П2 отсутствует, а  $\rho_{П2}=0$ . Следовательно, на нем  $C_{П2}$  раствора, выходящего из адсорбера, равна  $C_{0, П2}$ .

Легко видеть, что второй поллютант сорбируется менее эффективно на используемом сорбенте. Это вытекает из следующих соображений:

- 1)  $\tau_B < \tau_D$ ;
- 2) в любой текущий момент времени  $\tau_i$   $\rho_{П1} > \rho_{П2}$  (если одновременно  $\rho_{П1} = 0$  и  $\rho_{П2} = 0$ , то подобное соотношение теряет смысл). Однако, ПДК<sub>в</sub> поллютантов П1 и П2 могут существенно различаться. В рассматриваемом случае ПДК<sub>в(П2)}</sub>  $\gg$  ПДК<sub>в(П1)}</sub>, что нашло отражение в положении соответствующих линий MN и LP, параллельных оси абсцисс. В силу этого для П2 допустим существенно больший проскок, т. е. большая величина  $C_{П2}$  в элюате на выходе из адсорбера и соответственно имеет место неравенство  $\rho_L \gg \rho_M$ . Таким образом, для П2 допустима область растворов, отвечающая нормативным требованиям, расположена на площади АВКL.

В случае любого иного количества поллютантов интерпретация остается прежней. Она практически не меняется при рассмотрении кинетических кривых сорбции в координатах  $\rho$ ,  $V_i$ . В этом случае на оси абсцисс откладывается объем вышедшего из адсорбера раствора.

Далее в докладе рассматриваются разработанные авторами два аналитических метода расчета удельной динамической емкости сорбента (Q) по отношению к каждому из поллютантов к любому заданному моменту времени от начала сорбции. Следовательно, это возможно и к моменту времени  $\tau_э$ , соответствующему  $\rho_э$ , когда концентрация загрязнителя в растворе, вытекающем из адсорбера (проскок), достигает нормативно допустимой величины.

- первый способ относится к частному случаю, когда зависимость  $\rho = f(\tau)$  на участках BE и DF имеет линейный вид, а уравнения прямых BE и DF могут быть получены с учетом граничных условий:

$$\rho_B = \rho_D = 1 \quad \text{и} \quad \rho_E = \rho_F = 0.$$

- второй, общий способ относится к случаю, когда функция  $\rho = f(\tau)$  на участках BE и DF не линейна и представляет собой кривую любой сложности. Для оценок Q в подобных условиях используется выражение

$$Q = \frac{C_0 V}{m} \int_{\tau_i}^{\tau_{i+1}} d\rho(\tau),$$

что приводит к уравнениям:

$$Q_{\Sigma} = \frac{C_0 V}{m} (1 + \rho_B) \quad (5) \quad \text{или} \quad Q_{\Sigma} = \frac{C_0 V}{m} (1 + \rho_D) \quad (6)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация загрязнителя,  $V$  – объем вытекающего из адсорбера раствора,  $m$  – масса сорбента.

Соответственно, для расчета экологически допустимых величин  $Q$  уравнения (5) и (6) принимают вид

$$Q_{\Sigma} = \frac{C_0 V}{m} (1 + \rho_B - \rho_L) \quad (7) \quad \text{и} \quad Q_{\Sigma} = \frac{C_0 V}{m} (1 + \rho_B - \rho_M) \quad (8)$$

Выражения (5) – (8) можно использовать, если постоянны линейная скорость потока и длина отрезков времени, соответствующих различным участкам кинетической кривой сорбции в пределах от  $\rho_i$  до  $\rho_{i+1}$ .

В противном случае расчет усложняется, но остается вполне возможным, что также существенно снижает объем необходимых экспериментальных исследований.

Выводы указанных и других аналитических зависимостей приводятся в докладе.

*Работа выполнена в рамках финансирования по гранту Президента РФ поддержки ведущих научных школ (НШ-9730.2016.11) на оборудовании ЦКП «Нанохимия и экология» Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина*

### 30

## **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ НАТРИЙ-КАТИОНИТОВОГО ФИЛЬТРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ**

Калиниченко М.Ю.

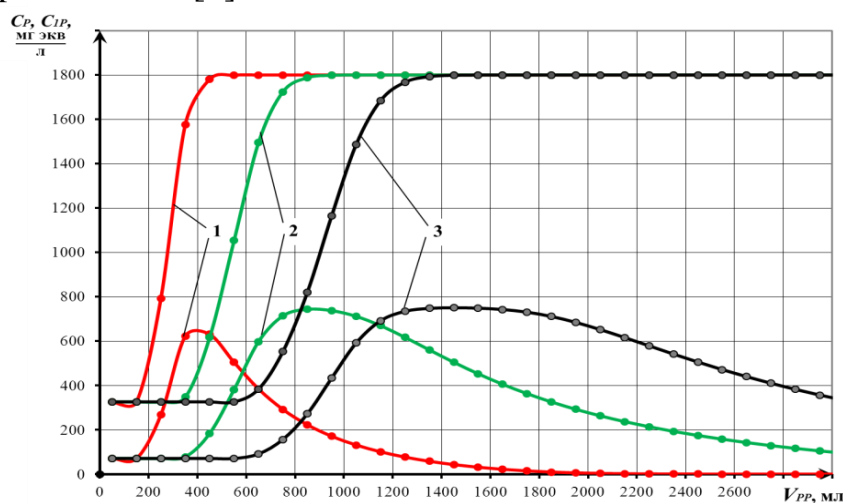
*Северо-Кавказский федеральный университет, г. Ставрополь,  
mix2710@mail.ru*

Одной из самых актуальных областей применения ионообменных технологий является ионообменное умягчение природных, сточных и морских вод с целью получения воды пригодной для питания паровых и водогрейных теплогенераторов и термоопреснительных установок. Такой процесс называется натрий-катионитовым умягчением (НКУ) воды и осуществляется с использованием ионообменных материалов – катионитов (сульфоуголь, КУ-2, КУ-4 и т. д.).

На кафедре теплогазоснабжения и экспертизы недвижимости Северо-Кавказского федерального университета проводятся исследования физико-химических характеристик процессов умягчения минерализованных вод с общим солесодержанием до 50 г/л, что соответствует солесодержанию большинства природных, морских и океанских вод. При этом удалось получить решение для системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику и динамику ионообменного умягчения в колонке, заполненной зернистым катионитом, для неравновесного и нестационарного процесса умягчения.

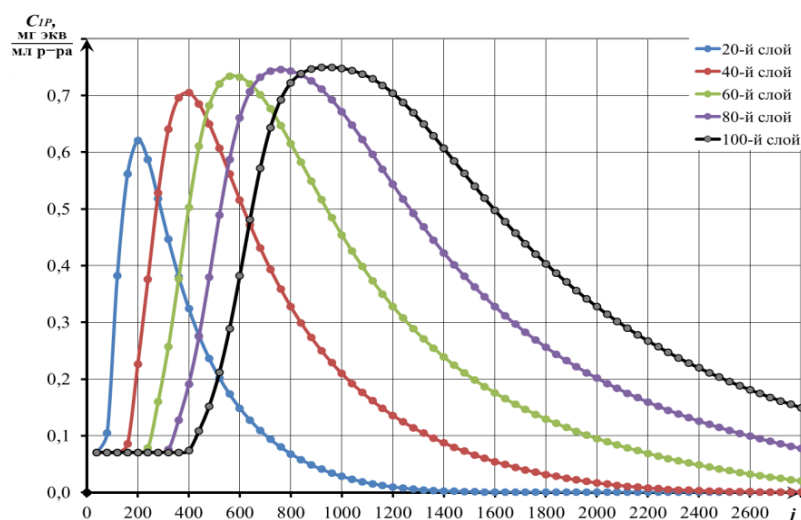
При сравнении результатов теоретических исследований с выходными кривыми «истощения» лабораторных ионообменных колон, заполненных стандартным синтетическим катионитом КУ-2, были получены значения основных характеристик – объёмных коэффициентов внутреннего массопереноса обменивающихся ионов. Это позволило создать компьютерную модель и методику расчета процесса умягчения минерализованной воды в ионообменной колонне и рекомендовать ее к применению в практических инженерных расчетах для широкого интервала концентраций исходной воды (от 0,1 до 0,5 мг экв/л), жесткости исходной воды (от 0,04 до 0,12 мг экв/л) и скоростей фильтрования (от 20 до 100 м/ч) [1, 2].

Анализ проведенных исследований показал, что использованная система дифференциальных уравнений кинетики и динамики ионообменного умягчения может быть использована и для построения математической модели процесса регенерации натрий-катионитового фильтра (НКФ) при условии учета особенностей этого процесса. Таким образом, по результатам теоретических и экспериментальных исследований разработаны специальные программы «Регенерация-1», «Регенерация-2» для расчета на ЭВМ выходных кривых изменения концентрации катионов жесткости и общей концентрации раствора при регенерации НКФ [3].

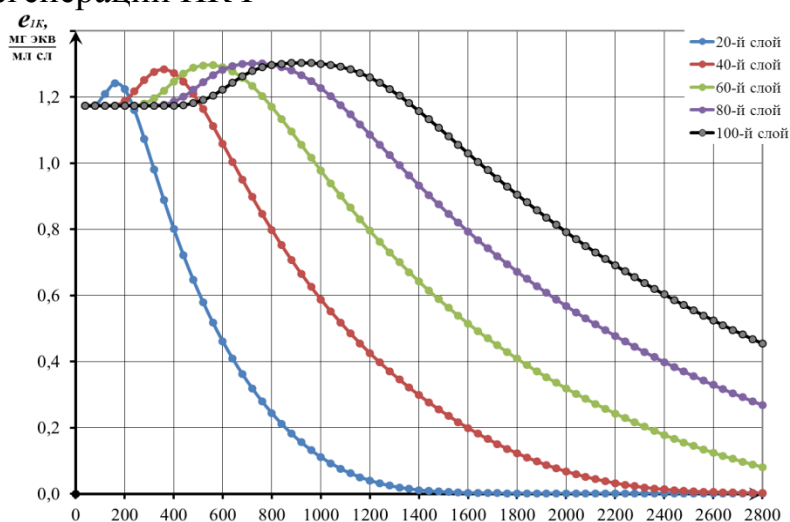


**Рис. 1.** Пример количественного описания процесса регенерации НКФ при высотах засыпки катионита  $H_k$ : 1 – 50 см, 2 – 150 см и 3 – 250 см

С помощью компьютерной модели можно количественно описать процесс регенерации (Рисунок 1), также можно отследить динамику изменения концентрации вытесняемого иона ( $Ca^{2+}$ ) на 20-м, 40-м, 60-м, 80 м и последнем 100-м слое (выходном сечении) в растворе (Рисунок 2) и в катионите (Рисунок 3) в процессе регенерации НКФ.



**Рис. 2.** Динамика изменения концентрации поглощаемого иона ( $Ca^{2+}$ ) на 20-м, 40-м, 60-м, 80-м и последнем 100-м слое в растворе в процессе регенерации НКФ



**Рис. 3.** Динамика изменения концентрации вытесняемого иона ( $Ca^{2+}$ ) на 20-м, 40-м, 60-м, 80-м и последнем 100-м слое в катионите в процессе регенерации НКФ.

### Список литературы

1. Калиниченко М.Ю., Гейвандов И.А., Аборнев Д.В. // Вестник СевКавГТУ. № 2 (31). Ставрополь: СевКавГТУ, 2012. С. 12-17.
2. Программный комплекс исследования ионообменного умягчения высокоминерализованных вод для парного обмена  $Ca^{2+}-Na^{+}$  и  $Mg^{2+}-Na^{+}$  с концентрацией растворов от 0,04 до 2,5 Н : свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013612165 / Д.В. Аборнев, И.А. Гейвандов, М.Ю. Калиниченко. – Дата поступления 18 декабря 2012 г., зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 15 февраля 2013 г.
3. Программный комплекс исследования регенерации ионообменных фильтров на высокоминерализованных водах для парного обмена  $Ca^{2+}-Na^{+}$  и  $Mg^{2+}-Na^{+}$  : свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2013612194 / М.Ю. Калиниченко, Д.В. Аборнев, И.А. Гейвандов. – Дата поступления 19 декабря 2012 г., зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 18 февраля 2013 г.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Бутырская Е.В., Запрягаев С.А., Нечаева Л.С.  
ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж,  
*bev5105@yandex.ru*

Углеродные наночастицы (УНЧ) – фуллерены, углеродные нанотрубки (УНТ), наноалмазы и их производные являются новыми перспективными материалами для различных технологических приложений, в том числе, и для сорбционных технологий. Большие возможности углеродных наночастиц для целей концентрирования и хроматографического разделения отмечаются в большом числе работ. Перспективность применения УНЧ в различных технологических задачах обусловлена наличием ряда их уникальных свойств, среди которых технологически значимыми являются: - упругость ( УНТ упруго изгибаются под любым углом, металлы и волокна из углерода ломаются по границам зерен); - электрические свойства (могут быть металлами или проводниками в зависимости от структуры); - возможность передачи тока с высокой плотностью  $j$  ( $j = 2.5 \times 10^9$  А/см<sup>2</sup> для металлических УНТ с диаметром 1 нм, в то время как медные провода выгорают при  $j = 1 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup>); - высокая теплопроводность ( до 6000 Вт/мК , что в восемь раз выше, чем у меди); - адсорбционные свойства (энергия связи адсорбируемых молекул на 40-50% выше, чем на графите); - повышенная скорость переноса легких газов в УНТ (на порядок выше, чем в равных по размеру порах цеолитов) и др.

Высокие сорбционные свойства углеродных нанотрубок обусловлены наличием графитовой поверхности с большим значением удельной поверхности (до 1500 м<sup>2</sup>/г) [4] и проявлением у УНЧ различных типов межмолекулярных взаимодействий. В отличие от графита, УНЧ являются поверхностной структурой, вся их масса сосредоточена в поверхностных слоях. Кроме того, углеродные наночастицы имеют замкнутую или полузамкнутую полость, внутрь которой могут быть внедрены отдельные атомы и молекулы вследствие капиллярного втягивания.

В работе на основе анализа литературных данных обсуждаются перспективы использования сорбционных свойств углеродных наночастиц для хроматографического разделения и концентрирования веществ. Научные исследования показывают, что в ряде случаев использование углеродных наносорбентов позволяет добиться более высокой эффективности разделения химических соединений из жидких сред, чем при применении традиционных сорбентов. По данным литературы углеродные наночастицы на данном этапе применяются для целей хроматографического разделения и концентрирования в аналитических и препаративных масштабах.

В крупномасштабных сорбционных технологиях данные наносорбенты пока не используются вследствие их высокой стоимости.

Тем не менее, по оценке национального научного фонда США доля углеродных наноматериалов все время расширяется, а их стоимость снижается. Вследствие этого ведущие мировые державы соревнуются за право быть первыми в процессе переноса технологий производства нанотрубок и материалов на их основе из научных лабораторий в промышленность. В 2014 году в России новосибирской компанией OCSiAL была разработана первая в мире промышленная технология синтеза одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). После 6 лет работы над проектом компания внедрила опытно-промышленный реактор с годовым объемом выпуска 5 — 10 тонн нанотрубок в год с уникальной технологией их получения, что позволило в 200 раз снизить стоимость ОУНТ по сравнению с мировыми ценами.

**Таблица 1.** Характеристики допированного и недопированного эпоксидного ЛКМ

| ЛКМ     | Адгезия по ГОСТ 15140-78, балл | Время высыхания до степени 3, час | Твердость по ГОСТ 5233-89 | Время выдерживания в камере солевого тумана до появления следов коррозии, час |
|---------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---|
| Без УНТ | 1                              | 2,5                               | 0.35                      | 72  |
| С УНТ   | 0                              | 2,5                               | 0.39                      | 600   |

Углеродные наночастицы, внедренные в существующие материалы в сбалансированных количествах, во многих случаях улучшают их эксплуатационные характеристики. В настоящем исследовании разработана технология допирования нанотрубками эпоксидного лакокрасочного материала, выполнен сравнительный анализ свойств допированного и недопированного материалов (табл.1) и методами квантовой химии исследован механизм ингибирования коррозии наночастицами, введенными в лакокрасочный материал.

Эксперимент показал, что в результате введения УНТ в лакокрасочный материал в 8,3 раза увеличивается время выдерживания покрытия в камере солевого тумана до появления следов коррозии (Табл.1). Механизм ингибирования коррозии углеродными нанотрубами изучен методом функционала плотности b3lyp/6-31GD3(d,p) с использованием программы Gaussian09. Квантово-химическое исследование демонстрирует высокое сродство УНТ к молекулам, атомам и ионам, поддерживающим процесс коррозии (анионы, молекулы кислорода, гидроксильные группы) (Табл.2). Таким образом, УНТ, введенные в лакокрасочный материал, действуют как адсорбенты микрочастиц, которые поддерживают процесс коррозии, что снижает скорости катодного и анодного процессов.

Наиболее эффективными ингибиторами процесса коррозии являются УНТ, более эффективно сорбирующие частицы, поддерживающие процесс коррозии. Анализ адсорбционных свойств УНЧ к данным частицам показал, что таковыми являются: 1) УНТ меньших диаметров, 2) УНТ

с открытыми концами, 3) короткие УНТ (имеют больше конечных участков). Данные УНТ обладают наибольшими адсорбционными свойствами к частицам  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$ . Поэтому введение данных УНТ в ЛКМ будет способствовать лучшему закреплению данных частиц на УНТ и их отводу от корродирующих поверхностей.

**Таблица 2.** Энергия адсорбции частиц, поддерживающих процесс коррозии на УНТ(4,4) и (6,6)

| Сорбент              | Позиция сорбата | Сорбат          | Энергия адсорбции, ккал/моль | Сорбат                        | Энергия адсорбции, ккал/моль |
|----------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| CNT <sub>(4,4)</sub> | Endof CNT       | O <sub>2</sub>  | 194,01                       | Cl <sup>-</sup>               | 62,51                        |
|                      | Side of CNT     |                 | 10,41                        |                               | 24,72                        |
|                      | Insideof CNT    |                 | 8,12                         |                               | 0,92                         |
| CNT <sub>(6,6)</sub> | Endof CNT       | O <sub>2</sub>  | 183,02                       | Cl <sup>-</sup>               | 64,08                        |
|                      | Side of CNT     |                 | 9,28                         |                               | 27,78                        |
|                      | Insideof CNT    |                 | -                            |                               | 34,16                        |
| CNT <sub>(4,4)</sub> | Endof CNT       | OH <sup>-</sup> | 160,35                       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 184,36                       |
|                      | Side of CNT     |                 | 112,23                       |                               | 128,63                       |
|                      | Insideof CNT    |                 | 71,15                        |                               | -                            |
| CNT <sub>(6,6)</sub> | Endof CNT       | OH <sup>-</sup> | 162,46                       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 190,60                       |
|                      | Side of CNT     |                 | 107,45                       |                               | 126,74                       |
|                      | Insideof CNT    |                 | 69,09                        |                               | -                            |

## 32

### СОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

Крысанов В.А., Плотникова Н.В., Окушко А.И.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

[krysanov@chem.vsu.ru](mailto:krysanov@chem.vsu.ru)

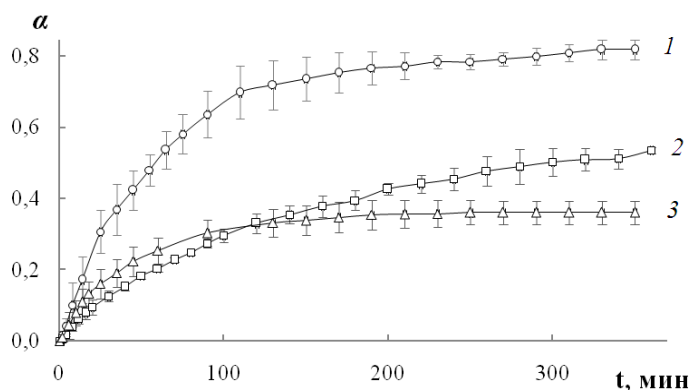
Цель работы состояла в изучении кинетических закономерностей сорбции и восстановления молекулярного кислорода из воды нанокompозитами (НК) металл-ионообменник с различной природой дисперсного металла, химической активностью и степенью окисления.

В результате химического осаждения металлов (Cu, Ag, Pd) в макропористую полимерную матрицу КУ-23 получены нанокompозиты с содержанием металла, соответствующему одному циклу осаждения. Полученные исходные наночастицы металлов размером порядка десятков нанометров объединены в микроскопически регистрируемые агрегаты размером до 500 нм [1,2].

Для описания скорости процесса поглощения кислорода нанокompозитом использовалась степень сорбции  $\alpha = Q/\varepsilon$ , характеризующая количество поглощенного кислорода нормированного на единицу емкости нанокompозита по металлу. Исследование скорости поглощения кислорода

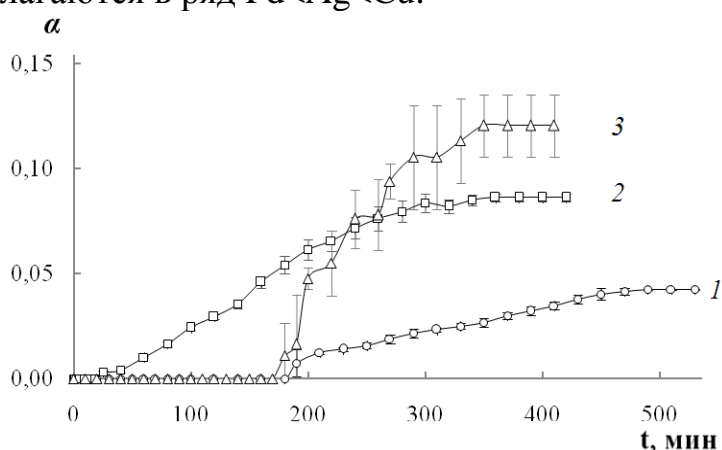


химически восстановленными нанокompозитами (Red-форма) показало, что  $\text{Cu}\cdot\text{КУ-23}$  поглощает больше кислорода по сравнению с  $\text{Ag}\cdot\text{КУ-23}$  и  $\text{Pd}\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  в силу повышенной химической активности (рис.1.).



**Рис.1.** Кинетические кривые для степени сорбции  $\alpha$  кислорода нанокompозитами  $\text{Me}\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  в Red-форме: 1 – Cu, 2 – Ag, 3 – Pd.

Процесс поглощения растворенного в воде кислорода восстановленной формой медь-ионообменного НК сводится не только к хемосорбции молекулярного кислорода, но и его последующему химическому восстановлению наночастицами металлического компонента. Процесс поглощения кислорода на  $\text{Ag}\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  и  $\text{Pd}\cdot\text{КУ-23}(\text{H}^+)$  проходит с заметно более низкой скоростью, чем у медьсодержащего нанокompозита. Отметим, что для серебро- и палладий-содержащих образцов вид кинетических кривых практически идентичен, однако скорость поглощения кислорода палладийсодержащим НК несколько меньше. Процесс восстановления кислорода (окисления наночастиц палладия), если и проходит, то с очень низкой скоростью. В целом по скорости сорбции металлические компоненты в Red-форме располагаются в ряд  $\text{Pd} < \text{Ag} < \text{Cu}$ .



**Рис. 2.** Кинетические кривые для степени сорбции  $\alpha$  кислорода нанокompозитами  $\text{Me}\cdot\text{КУ-23}(\text{Me}^{\text{Z}+})$  в Ox-форме: 1 – Cu, 2 – Ag, 3 – Pd.

Окисленные нанокompозиты (Ox-форма) также сорбируют молекулярный кислород из воды (рис. 2.). Медьсодержащий нанокompозит в окисленной форме не поглощает кислород, о чем свидетельствует

довольно значительный индукционный период (до 200 мин) и лишь по его истечении наблюдается некоторое поглощение кислорода вследствие сорбции его на оксидах (гидроксидах) меди. Аналогичные заключения можно сделать и в отношении наночастиц серебра с той лишь разницей, что они менее химически активны. Также наблюдается индукционный период и затем некоторое повышение количества сорбируемого кислорода.

Особое положение занимает палладийсодержащий наноккомпозит. Кривые молекулярной сорбции на восстановленном и окисленном НК близки между собой, палладий наиболее химически устойчив. В зависимости от природы металлического компонента коэффициент сорбции растворенного в воде кислорода меняется в пределах от 20 до 50 (табл.1) [2]. Значительное поглощение кислорода можно отнести за счет выраженной специфической адсорбции на наночастицах палладия.

**Таблица 1.** Степень поглощения  $\alpha$  и коэффициент распределения  $\gamma$  кислорода между металлическим компонентом  $\bar{c}$  наноккомпозита в Ох-форме и водой  $c_0$  при  $t=400-500$  мин. Доля объема, занятого материалом НК,  $\chi = 0.65$ ,  $c_0 = 8.2 \cdot 10^{-4}$  ммоль/см<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О

| НК       | Объем поглощенного O <sub>2</sub>                     |   | Концентрация O <sub>2</sub> в НК $\bar{c}$ , ммоль/см <sup>3</sup> НК | Коэффициент равновесной сорбции O <sub>2</sub> $\gamma$ |
|----------|---|---|---|---|
|          | V, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> насыпной массы НК | $\bar{V}$ , см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> НК |   |   |
| Cu·КУ-23 | 0.26±0.01   | 0.40  | 0.013   | 23.5±5.9  |
| Ag·КУ-23 | 0.52±0.04   | 0.80  | 0.018   | 33.8±3.8  |
| Pd·КУ-23 | 0.73±0.09   | 1.12  | 0.023   | 42.2±7.0  |

Полученные данные на окисленных образцах использованы для нахождения коэффициента равновесной сорбции  $\gamma = \bar{c} / c_0$ , равного отношению концентрации сорбированного наноккомпозитом кислорода  $\bar{c}$  к его концентрации в объеме раствора  $c_0$ . Растворенный в воде кислород, попадая в металл-ионообменный наноккомпозит, хемосорбируется наночастицами металла и его оксидами (гидроксидами) на поверхности и в порах ионообменной матрицы.

*Исследования выполнены в соответствии с тематическим планом НИР Воронежского государственного университета в рамках госзадания ВУЗам (проект 675, 2014-2016г) и поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 14-08-00610а, 17-08-00426а).*

### Список литературы

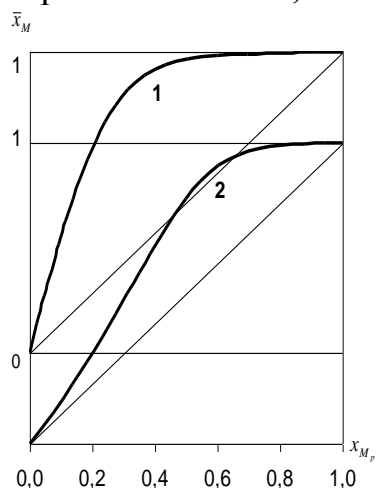
1. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2013. Т.82. №5. С.465-482.
2. Хорольская С.В., Полянский Л.Н., Кравченко Т.А. [и др.] // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10, № 9-10. С. 69-73.

## ИЗОТЕРМЫ ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМАХ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

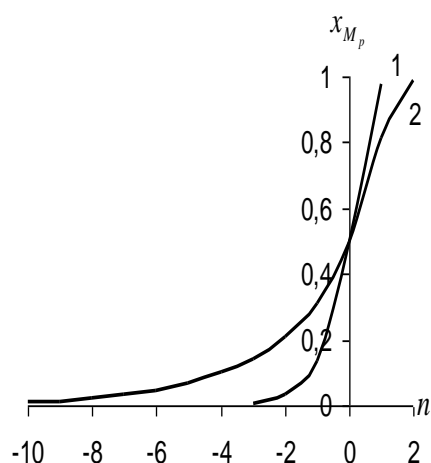
Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.  
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, *Lubovfirsova@mail.ru*

Селективность ионов разновалентных элементов в вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) определяется изотермой ионного обмена. Сложность рассмотрения обусловлена тем, что, кроме обменивающихся ионов металлов, в системе одновременно присутствуют ионы вытеснителя  $D^+$ , водорода  $H^+$  и ионы комплексона  $[H_iA]^{li+}$ , т.е. не выполняются условия постоянства суммы концентраций в обеих фазах.

Ранее нами было показано [1], что изменение селективности разновалентных элементов зависит от состава образующихся комплексов. Для моноядерных комплексов состава  $MA_i$  возможно полное обращение селективности через диагональ изотермы, т.е. область равной селективности. Для протонированных комплексов состава  $MH_iA$  полное обращение селективности соответствует переходу изотермы разделения из выпуклой в вогнутую через S-образную. При одновременном присутствии в системе протонированных и биядерных комплексов  $M_2A$  обращение селективности сопровождается появлением смешанных изотерм переменного типа, имеющих две точки пересечения с диагональю.



**Рис. 1.** Изотермы ионного обмена Ni-Zn при элюировании 0,02545 моль/л раствором ДТПА, содержащим 0,005 (изотерма 1) и 0,01 моль/л (изотерма 2)  $H_3Cit$

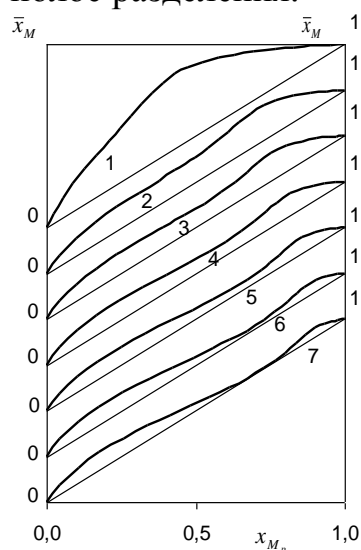


**Рис. 2.** Размытие фронта вытеснения Zn для элюентов: 0,02545 моль/л ДТПА, содержащих 0,005 моль/л (кривая 1) и 0,01 моль/л (кривая 2)  $H_3Cit$

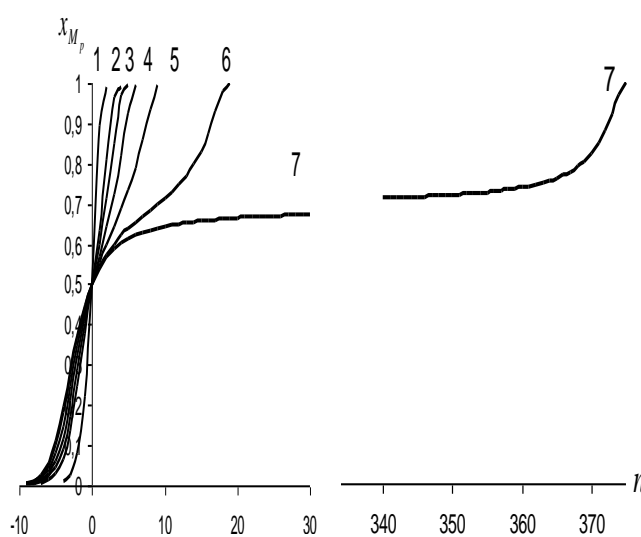
Особый интерес представляет изменение фронтов вытеснения для промежуточных состояний, пока изотерма остается выпуклой,

но меняется ее кривизна. Размытие фронтов вытеснения определяли методом Мак-Кэба и Тиле [2], считая за нулевую тарелку середину зоны смешивания, т.е. когда  $x_{M_{pa}} = \tilde{o}_{M_{pb}} = 0,5$ , аппроксимируя уравнение изотермы полиномом шестой степени.

На рис. 1 и 2 представлены изотермы ионного обмена Ho-Zn, когда определяющим является вклад протонированных комплексов, и размытие фронта вытеснения Zn для элюентов 0,02545 моль/л ДТПА, содержащих 0,005 и 0,01 моль/л  $H_3Cit$ . Когда изотерма, оставаясь выпуклой, но имеет S-образный вид, наблюдается существенное размытие нижней части фронта вытеснения, напоминающее размытие фронтов при внешней диффузии. На рис. 3 и 4 представлены изотермы ионного обмена Eu-Zn, когда проявляется влияние биядерных комплексов, и размытие фронта вытеснения Zn для элюентов 0,05089 моль/л ДТПА с различными значениями pH. С изменением кривизны изотермы при достаточно острых нижних и верхних частях фронта начинает размываться середина фронта. В большей степени это проявляется для изотермы 7, при этом предельные коэффициенты разделения  $\alpha(0)=2,45$  и  $\alpha(1)=4,45$ , а минимальный коэффициент разделения составляет величину 1,003, и фронт вытеснения очень сильно размывается (на 370 тарелок). А внешне кривые элюирования напоминают разделение элементов при недостаточном числе полос разделения.



**Рис. 3.** Изотермы ионного обмена Eu-Zn при элюировании 0,05089 моль/л растворами ДТПА, pH: 1 – 10; 2 – 10,5; 3 – 10,6; 4 – 10,7; 5 – 10,8; 6 – 10,9; 7 – 10,95.



**Рис. 4.** Размытие фронта вытеснения Zn для элюентов: 0,05089 моль/л ДТПА, pH: 1 – 10; 2 – 10,5; 3 – 10,6; 4 – 10,7; 5 – 10,8; 6 – 10,9; 7 – 10,95.

#### Список литературы

1. Харитонов О.В, Фирсова Л.А, Козлитин Е.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 3. С. 291-305.
2. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах: монография / пер. с франц. - М.: Мир, 1967. - 432с.

## СОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНОМ СОРБЕНТЕ

Котов В.В., Горелова Е.И., Данилова Г.Н.

*ВГАУ им. императора Петра I, Воронеж, elena2280@ya.ru*

Железо является одним из важнейших элементов, участвующих в биохимических процессах животных организмов. Нормальное содержание железа в организме человека составляет 0,5% масс и для поддержания этой концентрации его ежедневное потребление находится в пределах 10-20 мг [1]. Как избыток, так и недостаток железа, приводит к нарушению обмена веществ и сопровождающимися его различными заболеваниями [2].

Одним из источников пополнения организма железом, является питьевая вода. Используемые при этом подземные воды содержат соединения Fe (II), причем его концентрация может колебаться в достаточно широких пределах, иногда достигая нескольких мг/дм<sup>3</sup> [3]. Верхним безопасным пределом содержания железа в питьевой воде принята величина ПДК, равная 0,3 мг/дм<sup>3</sup> [4]. Для достижения ПДК используются различные методы, одними из которых являются сорбционные. Достаточно эффективно сорбируют ионы железа катионообменные смолы, однако процесс осложняется окислением Fe (II) до Fe (III) содержащимся в воде кислородом, что приводит к «отравлению» катионообменников, вследствие крайне низкой подвижности в них катионов Fe<sup>3+</sup> [5]. Разрабатываемые же в настоящее время процессы сорбции ионов железа на неорганических носителях различной природы, например [6], характеризуются очень низкой сорбционной способностью.

Для комплексной очистки вод, в том числе и от тяжелых металлов, разработана рецептура угольно-силикатного сорбента БАКС-004, компонентами которого являются активированный уголь, обезвоженный аморфный диоксид кремния, наночастицы серебра, синтетический коалин и сульфат марганца в массовом соотношении 69:10:1:10:10. Смесь отжигалась при 900 °С, охлаждалась, и затем обрабатывалась раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и дистиллированной водой. Наличие в составе сорбента силикат-содержащих компонентов предполагает проявление им ионообменных свойств. Для достижения максимальной эффективности ионного обмена, вследствие повышения обменной емкости, сорбент, на конечном этапе, обрабатывался раствором NaOH и отмывался дистиллированной водой.

Целью работы было установление особенностей сорбции ионов Fe<sup>2+</sup> на полученном композите.

Навеска сорбента помещалась в стеклянную колонку, через которую с постоянной скоростью, задаваемой насосом, циркулировал раствор FeSO<sub>4</sub>, заданной концентрации (1-250 мг Fe/дм<sup>3</sup>) при температуре 23°С.

Предварительно было установлено, что состояние сорбционного равновесия в системе достигается не более, чем через 60 минут. После проведения опыта, раствор анализировался на содержание  $\text{Fe}^{2+}$  по методике [7] и по произведению разницы его концентраций в исходном и равновесном растворах на объем раствора, отнесенному к массе навески, рассчитывалась удельная сорбция и строились изотермы. Параллельно в растворах измерялись величины рН. Кроме того, с использованием концентраций железа в исходном и равновесном растворах рассчитывалась степень их очистки.

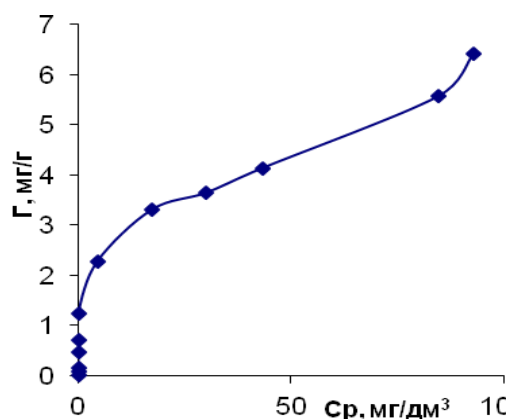


Рис. 1. Изотерма сорбции

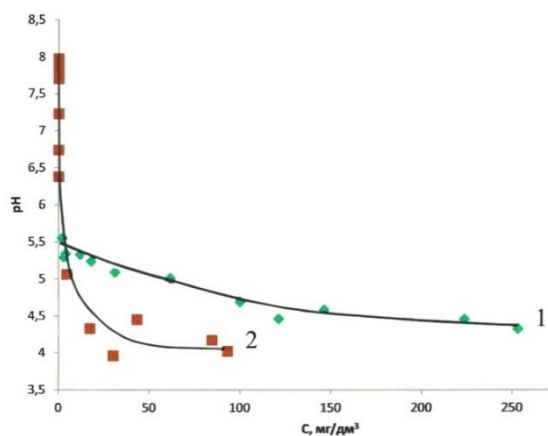
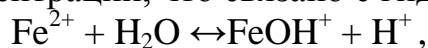


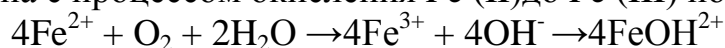
Рис. 2. Изменения рН в зависимости от концентрации

На рис. 1 показана изотерма сорбции железа на композите. Зависимость содержит участки с различным наклоном к оси концентраций. На первом из них несколько значений удельной сорбции соответствуют нулевой концентрации, что определяется практически полной степенью обезжелезивания растворов. На втором, с увеличением концентрации зависимость соответствует изотерме Ленгмюра, а на третьем, при относительно больших концентрациях, наблюдается следующая ступень сорбции. Обращает на себя внимание изменение рН исходных и равновесных растворов рис. 2 (соответственно кривые 1 и 2). рН исходных растворов лежит в слабокислой среде, снижаясь с повышением их концентрации, что связано с гидролизом ионов железа (II)



рН же равновесных растворов изменяется от слабощелочной до слабокислой реакции, что связано с изменением механизма сорбции.

Слабощелочная реакция равновесных растворов, по-видимому, связана с процессом окисления Fe (II) до Fe (III) по схеме:



Для выявления степени окисления железа в образующихся гидроксидах, были рассчитаны величины рН начала их осаждения с использованием концентрации железа в растворах и табличных данных [8]. Показано, что в интервале исходных концентраций рН начала осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  должен изменяться в пределах 8,13 – 8,74, а  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – 2,58–3,00. Максимальное экспериментальное значение рН составляет 7,98,

что исключает образование  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Окисление некоторого количества  $\text{Fe}(\text{II})$  до  $\text{Fe}(\text{III})$  кислородом, вызывает образование крайне малорастворимого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{ПР}=3,2 \cdot 10^{-38}$ ) и его осаждение на композите, в результате чего на изотерме сорбции (рис.1) наблюдается первый участок, соответствующий нулевой концентрации  $\text{Fe}^{2+}$ .

Процесс сорбции сопровождается выделением в раствор ионов водорода, на что указывает сопоставление кривых 1 и 2 (рис.2). Это говорит о том, что на втором участке изотермы, имеет место ионообменный механизм. Ступенчатый же характер изотермы связан с полидисперсностью сорбента, когда ионный обмен сначала проходит в более доступных, а далее, в труднодоступных участках композита.

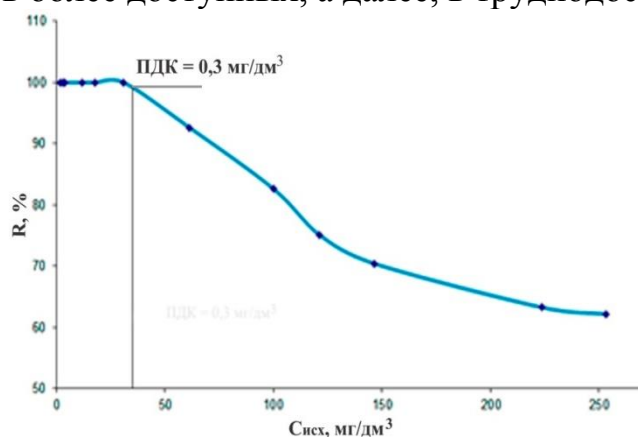


Рис. 3. Зависимость степени очистки ( $R$ , %) от исходной концентрации ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>)

Полученные результаты позволяют выявить условия, при которых исследуемый композит может быть использован для обезжелезивания вод. Показанная на рис. 3 зависимость степени очистки воды от исходной концентрации железа, позволяет выявить, что максимальная концентрация железа, при которой сорбционный процесс обеспечивает достижение ПДК, составляет около 30 мг/дм<sup>3</sup>.

### Список литературы

1. Кутлыева А.Г./ Современная наука: Теоретический и практический взгляд: сборник статей Международной научно-практической конференции (28 ноября 2015г., г. Челябинск) В 3ч. Ч.3 – Уфа: РИО МЦИИ ОМЕГА САЙНС, 2015. – стр.34-37
2. Турбинский В.В., Маслюк А.И./ Гигиена и санитария. 2011; 4: 23-7
3. Григорьев Ю.И./ Гигиена и санитария. 2014; 3: 23-26
4. СанПин 2.1.4.1074-01.
5. Neumann E., O'Donnel J.Y. J.Colloid Sci. 1949. V.4., p.395
6. Калюкова Е.Н. / Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, Выпуск 2, стр. 195 – 200
7. ПНД Ф 14:1:2.50 – 96
8. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической Химия».изд. 3. М.: Химия, 1967 г. – 390 с.

## КОНКУРЕНТНАЯ СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ГЛАУКОНИТЕ ИЗ ПЕРЕМЕШИВАЕМЫХ И ПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Вигдорович В.И.<sup>1,3</sup>, Есина М.Н.<sup>2</sup>, Алехина О.В.<sup>2,3</sup>, Цыганкова Л.Е.<sup>2</sup>,  
Омутков М.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт  
использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве».

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет  
им. Г.Р. Державина», <sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный  
технический университет», E-mail: [vits21@mail.ru](mailto:vits21@mail.ru)

Сорбционная очистка водных растворов, особенно проточных, содержащих два и более поллютанта, изучена очень ограниченно. Назовем такие растворы в случае сорбатов - катионов металлов би- и полиметалльными. Сорбционное удаление экотоксикантов из таких сред ставит перед исследователями целый ряд вопросов, на которые сегодня нет однозначного ответа. В их числе следующие:

1. Какова относительная сорбционная способность катионов из полиметалльных растворов?
2. Какова предельная удельная адсорбция по каждому их виду?
3. Меняется ли предельная удельная адсорбция по определенному типу катионов при введении в систему других положительно заряженных ионов?
4. Зависит ли интегральная предельная адсорбция от числа частиц, различающихся по природе, и их относительной концентрации?
5. Проявляют ли активные центры сорбентов селективность по катионам и др.?

Причем эти вопросы важны как при проведении сорбции в стационарных условиях (несменяемый раствор), так и из проточных сред. Они же, применительно к компонентам воздушной среды, достаточно остры и при сорбции из газовой фазы.

В настоящем сообщении предпринята попытка ответить на некоторые из этих вопросов при сорбции двухзарядных катионов металлов группы железа (сульфатные среды, перемешиваемые магнитной мешалкой) и оценить избирательное поглощение адсорбентом катионов Ni (II) из растворов, содержащих ионы Mg (II) и Ca (II) в концентрациях, превышающих  $C_{Ni(II)}$  почти в 70 раз (проточные среды с фиксированной линейной скоростью потока и высотой слоя сорбента). Сорбент – 95%-й концентрат глауконита (ГБМТО). Исходная концентрация (Fe (II), Co (II) и Ni (II) совместно и отдельно – 0,1 ммоль/л, ионов Ni(II) в присутствии катионов жесткости – 0,1 мг/л (величина ПДК<sub>в</sub>).

Глубину извлечения катионов из растворов (рентгенофлуоресцентный анализ) оценивали при комнатной температуре посредством коэффициента сорбции,  $\rho_i$ , представляющего собой отношение разности молярных



концентраций катионов в исходном растворе и в среде к заданному текущему моменту времени к их начальной величине. Детали методики в докладе и в [1].

В таблице 1 приведены данные, характеризующие эффективность сорбции из однометалльных (содержащих катионы только одной природы) и трехметалльных растворов.

**Таблица 1.** Зависимость величин  $\rho_i$  и удельной адсорбции катионов  $Q_i$  глауконитом из одно- и трехметалльных растворов от продолжительности процесса.

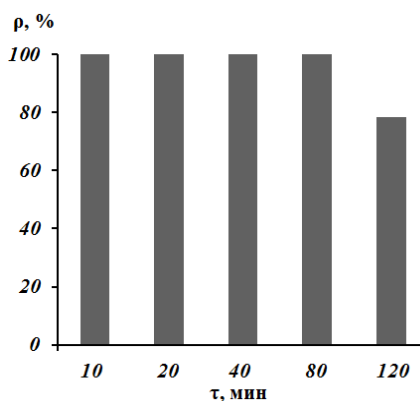
| τ от начала,<br>мин | Однометалльные растворы |            | Трехметалльные растворы |            |
|---------------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
|                     | ρ, %                    | Q, ммоль/г | ρ, %                    | Q, ммоль/г |
| Катионы Fe(II)      |                         |            |                         |            |
| 10                  | 88,9                    | 0,0088     | 88,2                    | 0,0089     |
| 20                  | 93,4                    | 0,0093     | 96,8                    | 0,0098     |
| 40                  | 90,8                    | 0,0091     | 92,6                    | 0,0094     |
| 60                  | 83,9                    | 0,0084     | 89,9                    | 0,0091     |
| Катионы Ni(II)      |                         |            |                         |            |
| 10                  | 94,9                    | 0,0095     | 83,8                    | 0,0084     |
| 20                  | 96,6                    | 0,0098     | 97,3                    | 0,0097     |
| 40                  | ~100                    | 0,0100     | 89,4                    | 0,0090     |
| 60                  | 99,5                    | 0,0099     | 85,4                    | 0,0085     |
| Катионы Co(II)      |                         |            |                         |            |
| 10                  | 96,6                    | 0,0098     | 81,8                    | 0,0082     |
| 20                  | 96,9                    | 0,0098     | 96,9                    | 0,0097     |
| 40                  | 96,4                    | 0,0097     | 88,6                    | 0,0089     |
| 60                  | 98,7                    | 0,0100     | 83,4                    | 0,0083     |

В таблице 2 представлены экспериментальные результаты, характеризующие интегральную зависимость (по всем видам изучаемых катионов) удельной сорбции из одно- ( $\Sigma Q_{\text{разд}}$ ) и трехметалльных ( $\Sigma Q_{\text{совм}}$ ) растворов от продолжительности сорбции.

**Таблица 2.** Зависимость ( $\Sigma Q_{\text{разд}}$ ) и ( $\Sigma Q_{\text{совм}}$ ) катионов Fe(II), Ni (II) и Co (II) от продолжительности сорбции.

| τ от начала, мин | ( $\Sigma Q_{\text{разд}}$ ) | $\Sigma Q_{\text{совм}}$ | $((\Sigma Q_{\text{разд}}) - \Sigma Q_{\text{совм}} / (\Sigma Q_{\text{разд}})) \times 100\%$ |
|------------------|------------------------------|--------------------------|---|
| 10               | 0,0281                       | 0,0255                   | 9,3   |
| 20               | 0,0288                       | 0,0293                   | <0  |
| 40               | 0,0287                       | 0,0272                   | 5,2   |
| 60               | 0,0283                       | 0,0259                   | 8,5   |

При сорбции из проточной системы с катионами Mg (II) + Ca (II) + Ni (II) первые 80 минут катионы никеля сорбируются нацело (в пределах чувствительности анализа). Далее через 120 минут  $\rho_{\text{Ni(II)}} \approx 82 - 83 \%$  (рисунок). Динамическая емкость по катионам Ni (II) до проскока  $2,2 \cdot 10^{-3}$  мг/г. Присутствие Ni (II) практически не влияет на абсолютную и относительную сорбционную способность Mg (II) и Ca (II).



**Рис.** Степень извлечения катионов Ni (II) 95%-ным концентратом глауконита из хлоридного раствора, содержащего 0,25 ммоль-экв/л Ca (II), 0,25 ммоль-экв/л Mg (II) и 0,1 мг/л Ni (II). Высота слоя сорбента - 1,5 см. Линейная скорость потока адсорбата – 0,3 м/ч.

Некоторые выводы, вытекающие из полученных экспериментальных данных:

1. Состояние близкое к равновесному достигается при совместной сорбции катионов Fe (II), Ni (II) и Co (II) на глауконите из сульфатных растворов за первые десять минут с глубиной извлечения Me (II), близкой в большинстве случаев к 95%.
2. Активные центры сорбента, занятые обменными ионами Na<sup>+</sup>, селективно сорбируют катионы Fe(II), Ni (II) и Co (II).
3. Сорбция катионов Me (II) металлов группы железа из полиметалльных растворов протекает параллельно практически без взаимовлияния частиц сорбатов.
4. Интегральная удельная адсорбция глауконита к любому моменту времени от начала сорбции равна сумме подобных параметров каждого сорта адсорбированных катионов.
5. Следует полагать, что после очистки Fe (II) – содержащих однометалльных растворов сорбент без замены и регенерации можно использовать для адсорбции катионов Ni (II) и Co (II) из подобных сред. То же касается и первоначальной сорбции катионов Ni (II) или Co (II), а затем последовательно остальных.
6. Сорбционная способность катионов Fe(II), Ni (II) и Co (II) на глауконите практически одинакова.
7. Катионы Ni (II) нацело сорбируются концентратом глауконита в присутствии «посторонних ионов» Mg (II) и Ca (II) при концентрациях катионов жесткости в 70 раз превышающих содержание Ni<sup>2+</sup>.

#### **Список литературы**

1. Вигдорович В.И., Есина М.Н., Шель Н.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2016. - Т. 16. - №4. - С. 533 - 543.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ L- И D- АЛАНИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Измайлова Е.А., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.

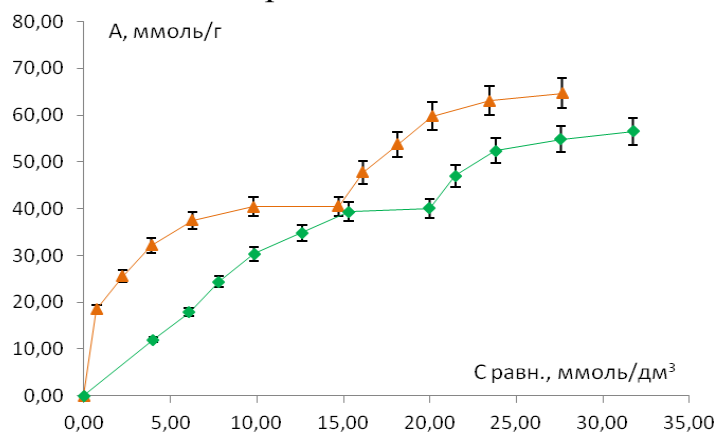
*Воронежский государственный университет, г. Воронеж,*

*ekaterina.izmajlova@mail.ru*

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) показало при последующих исследованиях наличие у данных наночастиц ряда уникальных свойств. Так, было установлено, что углеродные наночастицы обладают значительной величиной прочности на разрыв и жёсткостью, уникальными теплопроводными, электропроводными и высокими сорбционными свойствами, что делает их перспективными наполнителями существующих материалов с целью создания новых композиционных наноматериалов и перспективными сорбентами хроматографических колонок. Высокие сорбционные свойства углеродных наночастиц, обусловленные очень высокой величиной удельной поверхности нанотрубок ( $\sim 1300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) стимулировали изучение адсорбционных свойств данных систем.

В данной работе исследована адсорбция l- и d- аланина на углеродных нанотрубках различных производителей и выполнена оптимизация структур «УНТ- l- d- аланин» методами квантовой химии.

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции l- и d- аланина на УНТ mk NANO MKN-MWCNT-P5000 производство Канада.



**Рис. 1.** Изотермы адсорбции l- и d- аланина на УНТ mk NANO MKN-MWCNT-P5000, производство Канада

Как следует из рисунка 1 сорбция d-аланина углеродными нанотрубками выше, чем l- аланина. Различие сродства УНТ к l- и d - аминокислотам, которое обусловлено различием взаимодействий хиральных изомеров аминокислот с хиральными сорбентами в виде УНТ, может служить основой их разделения.

Для интерпретации изотерм было выполнено компьютерное моделирование систем цвиттер-иона ала+УНТ в водной среде, в результате которого выявлено, что имеют место различные механизмы адсорбции

аминокислоты на УНТ и что расположение l- и d- изомеров относительно УНТ различно.

С использованием программы Gaussian 09 был выполнен квантово-химический расчет энергий адсорбции цвиттер-ионов l- и d- аланина углеродными нанотрубками хиральности (6,6) с открытыми концами длиной 8,61 Å. Для учета водной среды были применены модели сольватации РСМ.

В стартовых структурах сорбат + УНТ аминокислоты располагались тремя способами: на внешней боковой стороне, на открытом конце и внутри УНТ. При этом в стартовых структурах l- и d- аминокислоты были повернуты к УНТ двумя способами: карбоксильной и аминогруппой.

В случае адсорбции на боковой стороне и внутри УНТ начальная структура d- аминокислоты строилась из структуры l- аминокислоты обменом аминогруппы и атома водорода при неизменном положении других атомов. Оптимизация структур проводилась методом B3LYP/6-31G(d,p) с учетом дисперсионной поправки GD3 (DFT-D3 метод).

Расчет показал, что энергии адсорбции аминокислоты существенно зависят от места ее прикрепления к УНТ. Наибольшее значение  $E_{ads} \sim 82 - 96$  ккал/моль имеет место при прикреплении аминокислоты к открытому концу УНТ, при втягивании УНТ внутрь нанотрубки энергия адсорбции имеет значение  $\sim 21 - 23$  ккал/моль, наименьшее значение (7-10 ккал/моль) энергия адсорбции имеет при прикреплении к боковой поверхности УНТ ( $E_{ads}^{end} > E_{ads}^{in} > E_{ads}^{side}$ ).

Во всех рассмотренных случаях энергии взаимодействия l- и d- аланина с УНТ в сходственных структурах близки, но не равны друг другу, что обусловлено изогнутостью поверхности УНТ. Анализ оптимизированных структур l- (d-) аланин - УНТ показал различие в их ориентации относительно УНТ. Сделан вывод, что на боковой поверхности УНТ может расположиться больше молекул d- изомера, чем l- изомера

Приведенные на рис.1 изотермы адсорбции l- и d- аминокислот на УНТ mkNANO MKN-MWCNT-P5000 имеют перегибы и 2 плато. Наличие второго плато может быть обусловлено полимолекулярной сорбцией или сменой механизма адсорбции, т.е. наличием энергетически неравноценных адсорбционных центров.

Было проведено пикнометрическое исследование плотности водных растворов различных концентрации аланина. На основе анализа пикнометрических измерений установлено, что в области исследуемых концентраций димеры аланина в водных растворах не образуются.

Квантово-химический расчет показал наличие энергетически неравноценных адсорбционных центров даже на модельных бездефектных УНТ. Поэтому сделан вывод, что наличие двух плато на изотерме (рис.1) обусловлено сменой механизма адсорбции.

На основе анализа литературных данных по взаимодействию аминокислот с УНТ и результатов квантово-химических расчетов сделан вывод, что наибольший вклад в мономолекулярную сорбцию дают два механизма:

1. Адсорбция аминокислоты боковой поверхностью УНТ.
2. Втягивание аминокислоты внутрь УНТ через имеющиеся дефекты и открытые концы УНТ.

Поскольку изотерма имеет 1 перегиб возможны следующие схемы реализации данных механизмов:

I. Сначала реализуется один механизм, после его завершения - другой.

II. Адсорбция по обоим механизмам начинается и заканчивается одновременно.

III. Адсорбция по обоим механизмам начинается одновременно, но по одному из механизмов заканчивается раньше, чем по другому.

IV. Адсорбция по одному из механизмов начинается раньше, затем начинается сорбция по второму механизму при незакончившемся первом механизме. Оба механизма заканчиваются одновременно.

В случае схемы I – первое плато соответствует адсорбции по механизму, реализуемому первым, второе – адсорбции по механизму, реализуемому вторым.

В случае схемы II - участок с первым плато отражает суммарную адсорбцию по двум механизмам, а участок со вторым плато - полимолекулярную адсорбцию.

В случае схемы III участок с первым плато отражает суммарную адсорбцию по двум механизмам, а участок со вторым плато - адсорбцию по второму механизму при закончившемся первом механизме.

В случае схемы IV участок 1 означает сорбцию по механизму, начинающимся первым, участок 2 - сорбцию по двум механизмам

На основании литературных данных и результатов квантово-химического расчета, предположительно, можно сделать вывод о том, что участок с первым плато на изотерме соответствует суммарной сорбции аминокислот наружной и внутренней боковой поверхностью УНТ, а участок со вторым плато - втягиванию аминокислоты внутрь УНТ при закончившейся адсорбции боковой поверхностью.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ И ПОЛИМЕТИЛБИФЕНИЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТАХ

Матюшин Д.Д., Буряк А.К.

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
г. Москва. e-mail: dm.matiushin@mail.ru*

В современной хроматографии используются различные классы сорбентов. В первую очередь это сорбенты на основе модифицированного силикагеля и полимерные материалы. Такие неподвижные фазы повсеместно используются в газовой и в жидкостной хроматографии. Однако, помимо этих классов неподвижных фаз, широкое применение находят и углеродные графитоподобные сорбенты. Поверхность этих сорбентов, в первом приближении, является однородной, равномерно заполненной  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода [1].

При использовании таких сорбентов наблюдается очень сильная зависимость величин адсорбции от геометрического строения молекулы. Это позволяет эффективно разделять смеси изомеров [2].

В 70-ые годы был создан метод молекулярно-статистических расчетов термодинамических характеристик адсорбции на графитированной термической саже (ГТС) в условиях газовой хроматографии. Метод использовал приближение жестких молекул, не имеющих конформаций, и не позволял предсказывать времена удерживания для сложных молекул, имеющих конформационную подвижность. Показано, что конформационный состав соединений на поверхности графитоподобного сорбента и в газовой фазе отличаются. Например, для бутилбензола наиболее выгодная конформация в газовой фазе – когда бутильный остаток в плоскости, перпендикулярной бензольному кольцу, а в адсорбированном виде – когда находится в одной плоскости с ним. Для получения реальных характеристик адсорбции необходимо рассматривать все конформации и оценивать не только энергию взаимодействия адсорбент-адсорбат, но и внутреннюю энергию.

Ранее нами был разработан вариант молекулярно-статистического метода с учетом внутреннего вращения [3]. Для оценки внутренней энергии использовался набор параметров потенциалов GAFF (General Amber Force Field) и классическое гармоническое приближение [4]. Внутренняя энергия складывается из нековалентных взаимодействий между частями молекулы (оцениваемых с помощью потенциала Леннард-Джонса) и энергий внутреннего вращения связей. Связи и валентные углы предполагались жесткими.

Бифенильные и полифенильные системы – важный объект анализа. Полихлорбифенилы (ПХБ) и иные бифенильные соединения являются

экоотоксикантами, обладающими чрезвычайно большой токсичностью, и, одновременно с тем, высокой устойчивостью, способностью накапливаться в объектах окружающей среды в течение длительного времени. Разработка подходов к анализу этих соединений, в том числе к определению отдельных изомеров в их смесях – является важной задачей.

С другой стороны, именно бифенильные системы являются интересным модельным объектом для верификации методов расчета адсорбции на плоских однородных поверхностях. Потенциальная энергия взаимодействия с поверхностью графита сильно зависит от угла между бензольными кольцами в бифенильной системе. Если этот угол невелик, то кольца могут расположиться параллельно поверхности сорбента на оптимальном расстоянии и потенциальная энергия будет максимальной. В то же время если угол значителен, то это невозможно, и энергия будет в несколько раз меньше. Однако равновесный угол между плоскостями бензойных колец для разных производных бифенила различный ( $44^\circ$  для незамещенного бифенила). Разница по энергии между наиболее выгодной и плоской конформациями сравнима, по порядку величины, с энергией взаимодействия с графитом. Для незамещенного бифенила она составляет около 6 кДж/моль. В случае орто-замещенных бифенилов равновесный угол и барьер вращения значительно больше.

В связи с описанными причинами именно в случае бифенильных системы молекулярно-статистические расчеты адсорбции нуждаются в точных оценках внутренней энергии молекулы при различных углах внутреннего вращения, а упрощенные методы, хорошо работающие для низших алканов и алкилбензолов, дают значительную погрешность.

Целью данной работы было молекулярно-статистическое моделирование адсорбции бифенильных соединений на ГТС с использованием различных методов расчета внутренней энергии и сравнение результатов таких расчетов между собой и с экспериментальными термодинамическими характеристиками адсорбции.

Были использованы наборы параметров потенциалов GAFF [4], MMFF94 (Merk Molecular Force Field) [5], MM2, полуэмпирические квантово-механические методы, такие как AM1+ (Austin Model) и неэмпирические квантово-механические методы, такие как теория функционала плотности. Рассмотрены модели с фиксированной и изменяемой длиной связи между бензойными кольцами. Показано, что как квантовые, так и классические методы могут давать правильную оценку внутренней энергии в зависимости от угла внутреннего вращения и позволяют предсказывать величины адсорбции и порядок элюирования изомерных замещенных бифенилов на ГТС. Однако при использовании классических методов очень важен правильный предварительный подбор параметров взаимодействий.

Так же было выполнено молекулярно-динамическое моделирование адсорбции ПХБ из жидкой фазы на углеродном сорбенте и полученные данные сопоставлены с экспериментальными данными по удерживанию на углеродном сорбенте «Нурегcarb». Этот сорбент имеет близкую к ГТС графитоподобную структуру, однако обладает большей механической прочностью и пригоден к использованию в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Адсорбция на данном сорбенте так же часто исследуется молекулярно-статистическими методами [6-7]. Однако в условиях ВЭЖХ необходимо так же учитывать взаимодействие адсорбата и адсорбента с растворителем, что существенно усложняет моделирование.

Для сравнения, была рассмотрена адсорбция ПХБ и на иных хроматографических сорбентах.

### **Список литературы**

1. Belyakova L.D., Buryak A.K., Larionov O.G. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. Vol. 49 Issue 6 pp. 605-626.
2. Kiselev A.V., Nazarova V.I., Shcherbakova K.D. // *Chromatographia*. 1981. Vol. 14 Issue 3 pp. 148-154.
3. Матюшин Д.Д., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. Вып. 2. С. 204-211.
4. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. // *Journal of Computational Chemistry*. 2004. Vol. 25. Issue 9. pp. 1157-1174.
5. Halgren T.A. // *Journal of computational chemistry*. 1996. Vol. 17 Issue 5 - 6 pp. 490-519.
6. Allinger N.L. // *Journal of the American Chemical Society*. 1977. Vol. 99 Issue 25 pp. 8127-8134.
7. Кузнецова Е.С., Буряк А.К. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47 Вып. 6 С. 586-593.
8. Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Буряк А.К. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45 Вып. 4 С. 395-400.
9. Кузнецова Е.С., Ульянов А.В., Варфоломеева В.В., Буряк А.К. // *Журнал физической химии*. 2009. Т. 83. Вып. 4 С. 633-637.



## СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С 3D ДЕФЕКТАМИ

<sup>1,2</sup>Голощачов Д.Л., <sup>3</sup>Левицкий В.С., <sup>1</sup>Леньшин А.С., <sup>3</sup>Мараева Е.В.,  
<sup>1</sup>Середин П.В., <sup>2</sup>Тутов Е.А.

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

<sup>2</sup>*Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический  
университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина)*

*E-mail: goloshchapovdl@vgasu.vrn.ru*

Гидроксиапатит кальция (ГАП) – материал известный в отношении формирования на его основе искусственных имплантатов, материалов для костного и зубного протезирования и ускорения процессов остеосинтеза [1,2] в последнее время рассматривается как перспективный сорбент различного рода органических соединений [3], ионов металлов [4,5], газов и паров различных жидкостей [6]. Благодаря внутренней структуре и высокоразвитой поверхности ГАП применяется в хроматографии для выделения ДНК [7].

Следует отметить, что гидроксиапатит может быть получен с широким диапазоном требуемых характеристик [1,8]. В наноформе ГАП является незаменимым при восстановлении твердых тканей скелета человека и может выступать перспективным модификатором строительных цементов и керамик различного назначения [6,8]. Физико-химические свойства ГАП и его морфологическая организация могут широко варьироваться различными примесями и типом используемых источников для его получения. Одним из возможных способов синтеза гидроксиапатита является использование биогенных материалов как источника кальция. Морфология получаемых образцов ГАП представлена главным образом нанокристаллами со средними размерами от 40 до 100 нм [9], что в существенной степени влияет на величину удельной поверхности. Поскольку исходные биогенные материалы обладают также собственной структурой и разнообразным элементным составом, то это оказывает весомое влияние на все характеристики синтезируемых материалов [10, 11]. Известно, что использование яичной скорлупы при синтезе, ведет к получению ГАП с примесями различных ионов (Na, Mg, Fe, Zn, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>, F, Cl), которые встраиваются в кристаллическую решетку ГАП. В частности указывается на важность включения карбонат-аниона в структуру гидроксиапатита в отношении структурно-спектроскопических характеристик, биоактивных и сорбционных свойств материалов. В зависимости от задачи исследователи намеренно варьируют концентрацию примесей для достижения определенных свойств

и морфологии у образцов гидроксиапатита. Однако, при всем этом, малоисследованной областью являются сорбционные свойства синтезированных ГАП, хотя для практических целей - наполнителей различного рода цементов и адгезивов, а также газо- и парочувствительных устройств - данная характеристика имеет большое значение, так как определяет гидрофильность цемента, его усадку и адгезию и чувствительность газо- и паровых сенсоров.

В данном исследовании нанокристаллический КГАП был получен с использованием яичной скорлупы птиц по методике [12]. Изменение концентрации карбонат-включенных групп контролировалось по изменению значения рН раствора от 9 до 7 с шагом в 0.5 (рН-метр/ионметр ИПЛ 111-1). Комплекс структурно-спектроскопических исследований был проведен также с использованием оборудования ЦКП НО ФГБОУ ВО «ВГУ». Методом рентгенофазового анализа (ДРОН 4-07,  $K\alpha$   $\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$ ), инфракрасной (VERTEX 70 BRUKER) и Рамановской спектроскопии (LabRam HR800) показано, что во всех образцах присутствует единственная фаза – карбонат-замещенного гидроксиапатита кальция.

Методом ПЭМ (Libra 120 Carl Zeiss) обнаружено, что изменение величины рН в процессе синтеза ведет к изменению поверхности нанокристаллов и влияет на величину нанопор – 3D дефектов на поверхности нанокристаллов. Данные структурные дефекты также могут быть связаны с примесями, существующими в исходном реагенте – яичной скорлупе, присутствие которых в структуре конечного материала приводит к изменениям параметров элементарной ячейки КГАП, зарегистрированное методом дифрактометрии. Наличие карбонат-ионов в структуре КГАП В-типа подтверждается методами ИК-спектроскопии и Рамановской спектроскопии и также вносит вклад в обнаруженную морфологию.

Расчет удельной поверхности порошков КГАП методом БЭТ по данным тепловой десорбции азота показал, что полученные образцы гидроксиапатита при различных значениях рН от 9 до 7 с шагом 0.5, имеют площадь удельной поверхности  $55.4 \pm 0.9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что, по полученным результатам, является следствием нанокристаллической и дефектной природы получаемого КГАП. Исследования методом импеданс-спектроскопии позволяют предположить, что подвергнутые прессованию для изготовления сенсора порошки ГАП не изменяют своего фазового состава и благодаря своим характеристикам могут быть использованы в составе газо- и парочувствительных устройств и модификаторами цементов специального назначения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
(проект № 16-15-00003).*

### Список литературы

- [1] Dorozhkin S. Calcium Orthophosphates: Applications in Nature, Biology, and Medicine. – Pan Stanford Publishing, 2012. – 850 p.
- [2] Seredin P., D. Goloshchapov, T. Prutskij, Y. Ippolitov. Phase Transformations in a Human Tooth Tissue at the Initial Stage of Caries - PLoS ONE. 2015. T. 10. – № 4. С. 1-11.
- [3] Lee W.H., C.Y. Loo, K.L. Van, [et al.]. Regulating Protein Adsorption onto Hydroxyapatite: Amino Acid Treatment Key Engineering Materials. 2012. T. 493-494. С. 666-671.
- [4] Handley-Sidhu S., T.K. Mullan, Q. Grail, [et al.]. Influence of pH, competing ions, and salinity on the sorption of strontium and cobalt onto biogenic hydroxyapatite - Scientific Reports. 2016. T. 6. С. 233-61.
- [5] Домашевская Э.П., Аль-Зубайди, А.А., Д.Л. Голошапов, [и др.] Структура и состав металл-замещенного кальций-дефицитного гидроксиапатита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 11. С. 42.
- [6] Goloshchapov D.L., Len'shin A.S., Tutov E.A. [et al.] Sorption properties of composite materials based on calcium hydroxyapatite. - Book chapter in: Nanoscale-arranged systems for nanotechnology. - Ed. K.L. Levine. - Nova Science Publishers, New York, 2015. P.149-151.
- [7] Andrews-Pfannkoch C., D.W. Fadrosh, J. Thorpe [et al.]. Hydroxyapatite-Mediated Separation of Double-Stranded DNA, Single-Stranded DNA, and RNA Genomes from Natural Viral Assemblages Applied and Environmental Microbiology. 2010. Vol. 76. № 15. P. 5039-5045.
- [8] Prakasam M., Locs J., Salma-Ancane K., [et al.] Fabrication, Properties and Applications of Dense Hydroxyapatite: A Review Journal of Functional Biomaterials. – 2015. Vol. 6. № 4. P. 1099-40.
- [9] Sasikumar S., Vijayaraghavan R. Low temperature synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite from egg shells by combustion method. // Trends in Biomaterials and Artificial Organs. 2006. Vol. 19. № 2. P. 70-73.
- [10] Matsumoto T., Tamine K., Kagawa R., [et al.] Different Behavior of Implanted Hydroxyapatite Depending on Morphology, Size and Crystallinity // Journal of the Ceramic Society of Japan. 2006. Vol. 114. № 1333. P. 760-762.
- [11] Manoj M., Subbiah R., Mangalaraj D. [et al.] Influence of Growth Parameters on the Formation of Hydroxyapatite (HAp) Nanostructures and Their Cell Viability Studies - Nanobiomedicine. 2015. P. 1.
- [12] Goloshchapov D.L., Kashkarov V.M., Rumyantseva N.A., [et al.] Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by precipitation using hen's eggshell // Ceramics International. 2013. Vol. 39. № 4. P. 4539-4549.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АНИОНОБМЕННИКОВ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИАМИНАМИ ДЛЯ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Затираха А.В., Щукина О.И., Огородников Р.Л., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова  
zatirakha@analyt.chem.msu.ru*

Разработка полимерных анионообменных неподвижных фаз с повышенной селективностью для работы в наиболее чувствительном варианте безреагентной ионной хроматографии (ИХ) с подавлением фоновой электропроводности является одним из приоритетных направлений развития метода. Вопрос повышения селективности особенно актуален для химически модифицированных анионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, которые в основном пригодны для определения стандартных неорганических анионов, тогда как разделение органических кислот на таких сорбентах практически не представляется возможным. Важной задачей также является повышение эффективности таких сорбентов за счет ограничения диффузии определяемых анионов в поры сополимера, а также снижения неионообменных взаимодействий с матрицей.

В данной работе показано, как поставленные задачи могут быть успешно решены с использованием ди-, три- и полиаминов в функциональных ионообменных слоях полимерных анионообменников. Впервые предложены подходы для ковалентного закрепления полиаминов в гиперразветвленных ионообменных слоях, обеспечивающего повышение селективности к органическим кислотам и эффективное экранирование матрицы функциональным слоем. Отмечен существенный рост селективности всех анионообменников при увеличении степени разветвленности внутренней части функционального слоя между полиамином и поверхностью матрицы сорбента. Также установлено, что наибольшее влияние на селективность оказывает природа кватернизирующего агента для полиамина – глицидол использован для дополнительной гидрофилизации функционального слоя, а 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир – для его сшивки.

При работе в варианте безреагентной ИХ с гидроксидом калия в качестве элюента анионообменники, гидрофилизированные глицидолом, позволяют одновременно определять как слабоудерживаемые, так и сильнополярные анионы и демонстрируют в целом лучшую разделяющую способность. Для анионообменников, кватернизованных менее гидрофильными агентами, наблюдается большее сродство к однозарядным анионам, что не позволяет определять

сильноудерживаемые анионы, однако такие фазы обладают повышенной селективностью к слабоудерживаемым анионам. Полученные анионообменники, упакованные в колонки  $100 \times 4$  мм, позволяют разделять от 16-ти до 22-х анионов и могут быть успешно использованы для анализа объектов окружающей среды, напитков и фармацевтических препаратов.

#### 40

### **КОВАЛЕНТНО-ПРИВИТЫЕ ПЕЛЛИКУЛЯРНЫЕ АНИОНООБМЕННИКИ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ**

Ужель А.С., Затираха А.В., Горбовская А.В., Смоленков А.Д.,  
Шпигун О.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва,  
Anna\_Uzhel@mail.ru*

Преобладающим механизмом разделения в ионной хроматографии (ИХ) является ионный обмен, однако в случае поляризуемых анионов зачастую существенный вклад в удерживание вносят неионообменные взаимодействия адсорбционного типа, которые приводят к размыванию пиков и снижению эффективности. Такие взаимодействия особенно характерны для химически-модифицированных анионообменников на основе пористых сополимеров стирола и дивинилбензола, функциональный слой которых может распределяться неравномерно на поверхности матрицы. Поэтому в настоящее время одной из важнейших задач при создании неподвижных фаз для ИХ является устранение нежелательных неионообменных взаимодействий анионов с матрицей за счет создания пелликулярной структуры анионообменника, эффективно экранирующей поверхность сополимера.

В данной работе предложены новые подходы к созданию ковалентно-привитых анионообменников с разветвленной и гиперразветвленной структурой функционального слоя и выявлены механизмы удерживания анионов на данных сорбентах. Показано, что гидрофилизация и увеличение разветвленности функционального слоя приводит к снижению неионообменных взаимодействий, а следовательно, к росту эффективности.

Продемонстрированы способы управления селективностью гиперразветвленных сорбентов за счет использования первичных аминов различной структуры и гидрофильности для формирования функциональных ионообменных слоев. Впервые предложено введение аминокислот и аminosульфокислот в структуру гиперразветвленных слоев для дополнительного ограничения диффузии аналитов в поры сорбента

за счет отталкивания от отрицательно заряженных групп. Выявлены оптимальные структуры гиперразветвленных слоев, обеспечивающие наилучшую разделяющую способность анионообменников. Полученные сорбенты совместимы с гидроксидным элюентом и обеспечивают разделение до 25 анионов в градиентном режиме элюирования, включая стандартные неорганические анионы, анионы одно- и много-зарядных органических кислот, а также оксигалогениды.

## 41

### **СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Шолохова А.Ю., Савушкина Ю.А., Елисеева Т.В., Гончаров Е.Г.,  
Селеменев В.Ф.

*ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет», г. Воронеж  
E-mail: shonastya@yandex.ru*

Основной областью применения полимерных анионообменников является извлечение ионизированных соединений за счет реакции анионного обмена в системе сорбат–сорбент. Однако возможны и специфические пути поглощения веществ, такие как хемосорбционные, а также основанные на явлениях физической адсорбции [1]. Механизм сорбции ароматических альдегидов анионообменными материалами определяется особенностями их структуры: наличием бензольного кольца, карбонильной группы и других функциональных групп-заместителей. Для гидроксibenзальдегидов значительный вклад в их извлечение из растворов низкоосновными анионообменниками вносит хемосорбция с участием карбонильной группы [2], а высокоосновными – анионный обмен с участием депротонированной фенольной группы [3]. В процессах синтеза важных пищевых ароматизаторов, относящихся к гидроксibenзальдегидам, например, ванилина, стадия сорбционного извлечения целевого продукта может успешно заменять экстракционную, однако требуются исследования динамики процесса и выбор оптимальных регенерационных растворов.

В настоящей работе изучены особенности сорбции ароматических альдегидов на полимерном материале с сильноосновными группами в динамических условиях. В работе использованы гелевый анионообменник АВ-17-8 и макропористый АВ-17-2П в ОН-форме. Концентрация исходного раствора гидроксibenзальдегида – 900 мг/л. Через колонку пропускали раствор со скоростью 1 мл/мин, отбирая фракции фильтрата по 50.0 см<sup>3</sup>. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация ванилина в фильтрате не оставалась постоянной.

По полученным данным строили выходную кривую сорбции в координатах  $F - V/V_0$ , где  $F$  – степень заполнения смолы,  $V$  – объем раствора, пропущенный через колонку, л;  $V_0$  - объем загрузки смолы, л.

Выходная кривая сорбция ванилина анонообменником АВ-17-8 в гидроксильной форме имеет традиционный вид полуволны с обостренным начальным участком и размытым конечным. Динамическая емкость по ванилину составила 2.90 ммоль/г. При изучении возможности регенерации анионообменника установлено, что лучшее извлечение альдегида происходит с использованием раствора соляной кислоты, но для этого необходим достаточно большой объем раствора-десорбента, что делает данный процесс экономически невыгодным.

При изучении возможности регенерации макропористого анионообменника установлено, что полное вымывание гидроксibenзальдегида происходит при десорбции двумя объемами загрузки раствора-десорбента. Так как наблюдалось практически 100% извлечение ванилина, то была изучена возможность работы анионообменника в трех циклах сорбции. В трех последовательных циклах не просходит снижения ни рабочей, ни полной емкости сорбента.

Также в работе исследована возможность извлечения парагидроксibenзальдегида. Установлено, что выходные кривые имеют сходную форму, следовательно, эфирная группа ванилина практически не влияют на закрепление сорбата в фазе сорбента.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017-2019 годы. Проект № 1.4539.2017/8.9*

### **Список литературы**

1. Gluszcz P., Jamroz T., Sencio B. et al. // Bioprocess and Biosystems Engineering. 2004. V. 26. pp. 185-190.
2. Равновесные характеристики сорбции ванилина полифункциональным низкоосновным анионообменником / И.В. Воронюк [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – Вып. 6. – С. 966-972.
3. Шолохова А.Ю., Елисеева Т.В., Воронюк И.В. // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, №11. – С. 2234-2240.

## НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ И ИХ СМЕСЕЙ АНИОНООБМЕННИКАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Трунаева Е.С., Хохлова О.Н.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж*

В сорбционных системах, в которых присутствует один сорт противоионов, а остальные компоненты являются либо нейтральными частицами, либо выступают в роли коионов ионный обмен отсутствует, а поглощение веществ протекает за счет действия специфических сил и определяется, способностью ионообменника образовывать внутренний раствор, способностью веществ к специфическим взаимодействиям в фазе сорбента, и конкуренцией при совместной сорбции веществ из смесей. Выявление влияния свойств сорбента, качественного и количественного состава смесей веществ, содержащих цвиттерлиты, на величины и термодинамические характеристики сорбции явилось целью данной работы.

Рассмотрены системы, содержащие моно- и полифункциональные анионообменники различной основности (АВ-17-2П, АН-251, АН-221) в СI-форме и растворы, содержащие аминокислоту в смеси с HCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub> и другой аминокислотой. Использованный состав фаз раствора и сорбента исключал ионный обмен, и в системе протекало необменное поглощение.

Показано, что сорбция аминокислоты протекает лучше в ряду сорбентов АВ-17-2П > АН-251 > АН-221 независимо от примесного компонента в растворе, что связано с большим количеством воды в фазе сорбента при сопоставимой емкости и большей силе функциональных групп.

Установлено взаимное влияние компонентов смеси при совместном поглощении, заключающееся в ухудшении характеристик сорбции обоих веществ, однако более выраженном в случае аминокислоты по сравнению с минеральным компонентом. При сорбции аминокислотных смесей наиболее стабильными характеристиками поглощения обладает триптофан.

Проведено термодинамическое описание сорбционного равновесия в рассматриваемых системах на основе представления о стехиометричности необменного поглощения веществ. Сорбционными центрами в системе выступает фиксированный электролит функциональная группа - противоион хлора, при этом аминокислота ориентируется к СI положительно заряженной аминогруппой, а взаимодействия протекают с участием молекул воды. В случае минерального компонента реализуются ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия с участием растворителя. Коэффициент стехиометрии



рассчитывается из эксперимента как отношение количества поглощенного вещества к количеству сорбционных центров.

Рассчитаны коэффициенты равновесия, коэффициенты активности компонентов фазы сорбента, термодинамические константы равновесия, интегральные и дифференциальные энергии Гиббса необменной сорбции компонентов смеси.

Показано малое отклонение коэффициентов активности свободных сорбционных центров от состояния сравнения в процессе сорбции веществ анионообменниками, коэффициент активности более сорбируемого компонента сильнее отклоняется от единицы, а менее сорбируемого – проходит через максимум, соответствующий началу сопоставимой по величине сорбции обоих компонентов. Полученные термодинамические константы равновесия необменной сорбции аминокислот близки к единице, а для минеральных ионов существенно превышают ее. Дифференциальные энергии Гиббса, относящиеся к ионообменнику определенного состава, имеют отрицательные величины во всем исследуемом концентрационном интервале и увеличиваются в ходе сорбции, а интегральные величины определяются природой сорбируемого вещества (константой равновесия).

### 43

## **ТВЁРДЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ (ТВЭКSY) – СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНИДОВ**

Некрасова Н.А., Милютин В.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, [nnekrassova@rambler.ru](mailto:nnekrassova@rambler.ru)*

Экстракционные методы широко используются в процессах выделения, разделения и глубокой очистки различных элементов, в том числе радиоактивных редкоземельных элементов (РЗЭ) и актинидов. Однако метод жидкостной экстракции обладает такими недостатками, как недостаточная эффективность для извлечения ценных компонентов из разбавленных растворов, а также сложность и дороговизна экстракционного оборудования. В связи с этим, большой интерес вызывает изучение свойств твёрдых экстрагентов (ТВЭКСов), которые получают, как правило, методом совместной сополимеризации органического полимера и соответствующего экстрагента. Такого рода материалы удачно сочетают в себе преимущества сорбционных материалов и экстрагентов.

Наибольший интерес для решения задачи извлечения редких и радиоактивных элементов из растворов сложного состава представляют ТВЭКSY на основе диамидов дигликолевой кислоты, фосфорорганических

соединений (ФОС), краун-эфиров и др. органических соединений. Так, ТВЭКсы на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) используются в аналитических целях при определении радионуклидов РЗЭ, Am, Cm и др. ТВЭКсы на основе ди-трет-бутилдициклогексил-18-краун-6 используются в радиоаналитической практике для селективного отделения  $^{90}\text{Sr}$ . При этом возможность использования ТВЭКсов для выделения и разделения РЗЭ и актинидов для решения ряда прикладных задач изучена недостаточно хорошо.

Поэтому нами были исследованы сорбционные свойства ТВЭКсов на основе ТОДГА и ФОС: трибутилфосфата (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и фосфиноксида разнорадикального (ФОР) по отношению к ионам РЗЭ и актинидам в соляно- и азотнокислых средах. В качестве объектов исследования были выбраны опытные партии ТВЭКсов, синтезированные российской компанией «Аксион-РДМ» (г. Пермь).

Для ТВЭКс-ТОДГА обнаружено различное поведение ионов РЗЭ и актинидов в азотнокислых растворах, что позволяет проводить эффективное разделение пар ионов РЗЭ $^{3+}/\text{UO}_2^{2+}$  и Th $^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$ . Кроме того, установлено, что в азотнокислых средах (0,1-6,0 моль/дм $^3$  HNO $_3$ ) на ТВЭКс-ТОДГА полностью отсутствует сорбция ионов трёхвалентного железа – основной химической примеси в промышленных растворах.

В результате экспериментов была показана возможность использования ТВЭКс-ТОДГА в многоциклическом режиме «сорбция-десорбция», определена степень вымывания экстрагента и границы радиационной устойчивости сорбента.

Для ТВЭКс-ТБФ, ТВЭКс-Д2ЭГФК и ТВЭКс-ФОР сняты зависимости коэффициентов распределения микроколичеств РЗЭ (на примере  $^{152}\text{Eu}$ ) и статической обменной ёмкости по РЗЭ от концентрации азотной и соляной кислот. На основании полученных результатов определены условия эффективной сорбции РЗЭ из различных сред и возможность десорбции РЗЭ растворами минеральных кислот.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМУ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В ОБРАЗЦАХ ВИН С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОИОНИТОВ

Поликарпова Д.А., Дзема Д.В., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
pda1997@ro.ru

Капиллярный электрофорез (КЭ) – наиболее перспективный метод анализа винодельческой продукции, не требующий специальной пробоподготовки, экспрессный и позволяющий одновременно определять несколько показателей химического состава продукции. Это особенно важно с учетом усиления требований, предъявляемых к качеству вин. Тем не менее, недостаточная селективность при разделении соединений с близкими электрофоретическими подвижностями, а также низкая концентрационная чувствительность являются основными недостатками КЭ, ограничивающими применение капиллярных электромиграционных методов для анализа подобных образцов.

В настоящей работе предлагается комплексное решение этих проблем за счет использования частиц наноионитов в сочетании с различными вариантами *on-line* концентрирования. Наночастицы сульфокатионита и высокоосновного наноионита [1] характеризуются высокой ионообменной емкостью, что при добавлении их в фоновый электролит позволяет в широком диапазоне рН варьировать селективность разделения заряженных соединений. Высокая адгезия частиц наноанионита к поверхности кварца приводит к сорбции их на стенках капилляра, что, в свою очередь, способствует генерации обращенного электроосмотического потока и сокращению времени анализа неорганических анионов и органических кислот. Высокая ионообменная емкость их наноионитов обеспечивает лучшую эффективность и селективность разделения по сравнению с традиционным детергентом ЦТАБ. Выявился и основной недостаток использования такого рода модификаторов: собственное поглощение в УФ-области спектра существенно повышает пределы обнаружения аналитов. Для решения этой проблемы в работе испытаны различные варианты *on-line* концентрирования аналитов на капиллярах, модифицированных частицами наноионитов. Стэкинг с усилением поля позволяет добиться пределов обнаружения 9-34 нг/мл, а электростэкинг -1-2 нг/мл при определении органических кислот (*винная, щавелевая, яблочная, молочная, лимонная, янтарная, уксусная, муравьиная*). Для неорганических анионов эти цифры составили 8-30 нг/мл в случае стэкинга с усилением поля, и 1 пг/мл – 7 мкг/мл для электростэкинга. Разработанная методика позволяет количественно определять данные органические кислоты

и неорганические анионы в красных и белых винах, что является актуальной задачей на различных этапах производства данных напитков.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-03-00735-а и 16-03-00791-а с использованием оборудования Ресурсного образовательного центра, Научный Парк, СПбГУ.*

### **Список литературы**

1. Dolgonosov A.M., Khamizov A.D., Kolotilina N.K., Shayhina S.U., Yevstigneyeva P.V. // Sorption and chromatography processes, 2016. V. 16, no. 4. pp. 400-414.

## **45**

### **СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СЕНСОРАМИ**

Шапошник А.В., Сизаск Е.А., Звягин А.А., Чегерева К.Л.  
*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж,  
a.v.shaposhnik@gmail.com*

Химические газовые сенсоры отличаются недостаточной селективностью и поэтому используются для количественного анализа систем, качественный состав которых известен. Для сочетания качественного и количественного видов анализа раньше использовали мультисенсорные системы («электронные носы»), однако приборы такого типа не получили распространения, поскольку нестабильность их работы растет в геометрической прогрессии по мере увеличения количества сенсоров.

В данной работе была поставлена задача проведения количественного и качественного анализа при использовании единичного металлоксидного сенсора. Для решения этой задачи были созданы нестационарные условия протока исследуемой газовой среды. Применение режима, при котором впуск в камеру исследуемой газовой среды чередуется с работой сенсора в отсутствии протока, позволяет сделать анализ селективным. Это связано с тем, что металлоксидный сенсор со специальными каталитическими добавками при рабочей температуре 300-400 °С способствует активному взаимодействию газов-восстановителей с кислородом воздуха. Результатом такого взаимодействия может быть как снижение сопротивления сенсора (полупроводника n-типа) вследствие уменьшения концентрации кислорода в рабочей камере, так и повышение его сопротивления, вызванное конверсией газов-восстановителей в газы-окислители, например, аммиака в оксиды азота. Сочетание абсолютного значения сопротивления сенсора и его относительного изменения

в отсутствие протока позволяет определить не только концентрацию газавосстановителя, но также и его природу.

Известно, что параметры протока газовой среды могут оказывать значительное влияние на отклик сенсора. Диффузионный перенос среды не всегда является удовлетворительным, поэтому работы по принудительному нестационарному напуску газовой среды в рабочую камеру уже проводились ранее. Однако именно в последнее время интерес к подобным исследованиям повысился, потому что промышленность начала выпуск маленьких недорогих компрессоров. Появилась возможность соединить сенсор с компрессором в одном миниатюрном простом устройстве с низким энергопотреблением.

Целью данной работы явилось селективное детектирование сероводорода в воздухе с помощью одного малоселективного полупроводникового сенсора благодаря использованию нестационарных условий протока исследуемой газовой смеси.

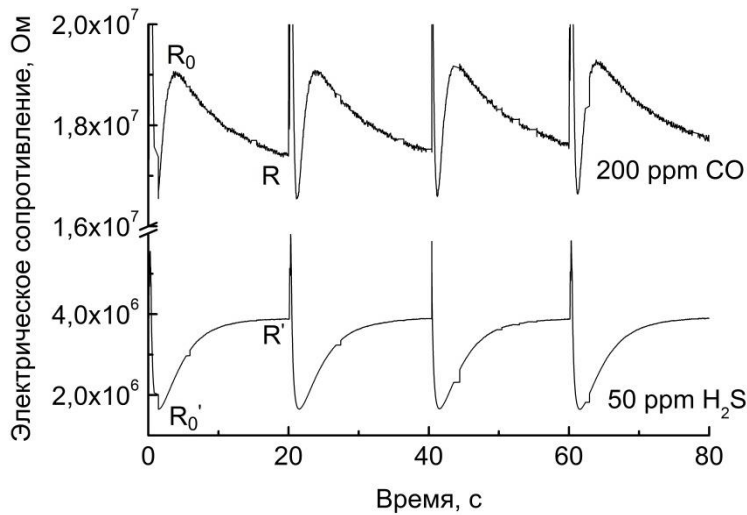
Подложка сенсора была выполнена из оксида алюминия размером  $3 \times 1 \times 0,5$  мм с платиновыми электродами и платиновым нагревателем. Газочувствительный слой с площадью  $\sim 1,5$  мм<sup>2</sup> представлял собой хрупкий гель SnO<sub>2</sub> с размером зерен 4-6 нм с добавками палладия и рутения. Температура сенсора в отсутствие протока составляла 390 °С.

Цикл измерений составлял 20 секунд, из которых в течение 0,3 секунд проводился напуск в камеру свежей порции исследуемой газовой среды, а последующие 19,7 секунд проток отсутствовал.

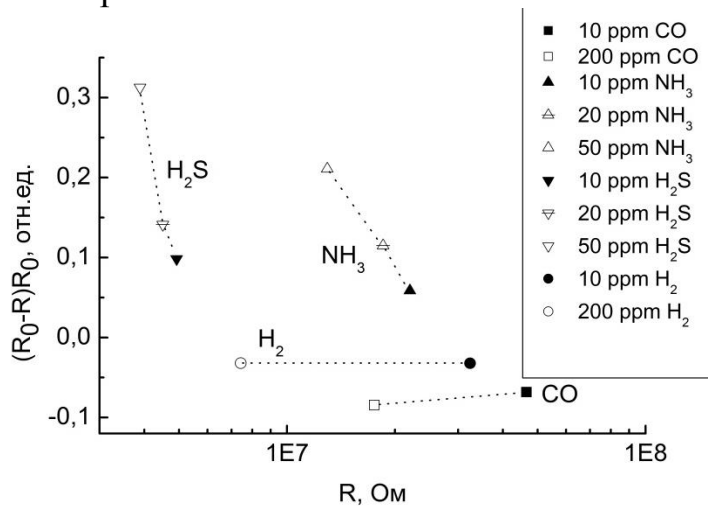
На рисунке 1 показано изменение электрического сопротивления сенсора при определении 50 ppm сероводорода и 200 ppm угарного газа.

Увеличение сопротивления сенсора при определении сероводорода может быть связано с его каталитическим превращением в диоксид серы, способным в данных условиях проявлять свойства окислителя. Уменьшение сопротивления сенсора при определении угарного газа связано с уменьшением концентрации окислителя (кислорода) вследствие его взаимодействия с восстановителем.

Сочетание качественного и количественного анализа в подобных случаях основывается на анализе формы кинетических кривых, когда каждую газовую среду характеризует точка  $n$ -мерного пространства. В данном случае оказалось возможным охарактеризовать газовую среду всего двумя параметрами, один из которых представляет собой абсолютное значение сопротивления сенсора спустя 18,68 секунд после начала цикла ( $R_0$ ). Второй параметр представлял собой относительную разность  $(R_0 - R)/R_0$ , где  $R$  – сопротивление сенсора спустя 3,68 секунд после начала цикла. Как показано на рисунке 2, сочетание всего двух параметров оказалось достаточно для проведения качественного и количественного анализа газовых сред.



**Рис. 1.** Изменение сопротивления сенсора на протяжении 4 циклов измерений



**Рис. 2.** Зависимость между сенсорными параметрами, позволяющая проводить качественный и количественный анализ.

Сероводород является опасным для здоровья человека газом, оказывающим необратимое воздействие на нервную систему. В связи с этим создание миниатюрных простых устройств для детектирования сероводорода является важной практической задачей, особенно в газовой и нефтяной промышленности, в пищевой промышленности, в химии, в сельском хозяйстве, а также в медицинской диагностике. В настоящей работе впервые удалось решить задачу селективного определения сероводорода с помощью устройства, содержащего единственный полупроводниковый металлоксидный сенсор.

**ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН NAFION И МФ-4СК  
НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ ПД-  
СЕНСОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ АНАЛИТОВ  
И pH РАСТВОРА**

<sup>1</sup>Паршина А.В., <sup>2</sup>Сафронова Е.Ю., <sup>1</sup>Бобрешова О.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

E-mail: parshina\_ann@mail.ru

Разработка простых в управлении, экспрессных, недорогих, но при этом надежных инструментальных методов для решения задач внелабораторного анализа является актуальной. Необходимость расширения круга аналитов (прежде всего, органических ионов) и сложность составов анализируемых сред обуславливают необходимость совершенствования принципов обработки многомерных откликов сенсоров и получения новых электродноактивных материалов. Разработка селективных сенсоров для анализа таких растворов (по принципу «один аналит – один сенсор») не эффективна из-за соизмеримых концентраций определяемых и мешающих ионов. Альтернативой является создание мультисенсорных систем, в которых каждый сенсор одновременно проявляет чувствительность к ряду аналитов [1, 2 - 4]. Наиболее перспективным является получение новых сенсорных материалов с варьируемыми характеристиками путем обработки и/или модификации коммерчески доступных мембран, в частности пленок типа Nafion [1, 5]. Однако подавляющее число исследований в данном направлении связано с вольтамперометрическими сенсорами, тогда как в потенциометрии преобладает использование традиционных материалов. Целью работы было выявление взаимосвязей между составом, структурой, свойствами перфторированных сульфокатионообменных мембран, подвергшихся обработке и / или содержащих наночастицы допантов, и характеристиками мультисенсорных систем на их основе в зависимости от природы аналитов и pH раствора.

Объектами исследования были индивидуальные и многокомпонентные водные растворы аминокислот (глицин (Gly), аланин (Ala), лейцин (Leu), фенилаланин (Phe), валин (Val), метионин (Met)), витаминов (тиамин хлорид (ThiaminHCl), пиридоксин гидрохлорид (PyridoxinHCl)), лекарственных веществ (гидрохлориды новокаина (NovHCl) и лидокаина (LidHCl), таурин (Taurin), пировиноградная кислота) и неорганических электролитов (HCl, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, KOH).

В ПД-сенсорах использовали экструзионные мембраны Nafion (DuPont, США) и МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», Россия), мембраны

МФ-4СК, полученные отливкой из раствора полимера (10 мас. % раствор в изопропиловом спирте, ОАО «Пластполимер», Россия), а также материалы на их основе, подвергшиеся обработке при различных условиях и/или модификации. Образцы подвергали обработке при различных температурах (от 90 до 140 °С) и относительной влажности (RH от 60 до 100%) во влажном состоянии, а также механически деформировали с последующей термообработкой (от 80 до 100 °С) в сухом состоянии. Гибридные материалы были получены двумя способами: методом отливки из раствора полимера в присутствии расчетного количества прекурсора для получения наночастиц допантов и методом *in situ* (синтез наночастиц допантов непосредственно в порах готовых мембран) [6]. Допантами были гидратированные диоксиды циркония и кремния и кислая цезиевая соль фосфорновольфрамовой гетерополикислоты, в том числе с модифицированной поверхностью. Протоноакцепторные свойства оксидов варьировали привитием к их поверхности групп 3-аминопропил- (R1) и 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил- (R2), протонодонорные – привитием групп -SO<sub>3</sub>H и -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>H или сорбцией на их поверхности кислой калиевой соли ФВК, гидрофобных – привитием к их поверхности групп додецила (Д) и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецила (ПФД). Концентрации оксидов в образцах варьировались от 0.4 до 5 мас. %, а модифицирующих групп – от 5 до 15 мол. % от количества оксида. По данным ПЭМ размер частиц, полученных методами *in situ* и отливки, составляет 5-7 нм и 6-18 нм (со средним размером около 10 нм) соответственно.

Предложены способы варьирования чувствительности ПД-сенсоров к органическим ионам в зависимости от их знака заряда, размера, природы функциональных групп, гидрофильности радикала и pH среды. Критериями оптимизации составов мембран для мультисенсорных систем выбраны влагосодержание, диффузионная проницаемость материалов и объемная доля вводимых частиц допантов. Алгоритм выбора составов мембран для мультисенсорных систем включает выбор типа материала, способа его получения и модификации, выбор состава материала с учетом его влагосодержания и транспортных свойств, выбор природы допанта и модифицирующих групп.

Поскольку размер пор обеспечивает вхождение органических ионов определенного размера, то для увеличения чувствительности к объемным органическим катионам (например, местные анестетики, витамины) и ионам с гидрофобным радикалом рекомендуется использовать материалы на основе мембран МФ-4СК, полученные отливкой из раствора. ПД-сенсоры на основе мембран Nafion, полученных методом экструзии с последующим *in situ* введением допантов, имеют преимущества за счет высокой стабильности результатов, поэтому могут быть эффективно использованы для анализа растворов, содержащих один сорт объемных ионов, для определения сравнительно небольших ионов (например,



аминокислот) или в массиве с ПД-сенсорами на основе мембран, полученных отливкой.

Изменение свойств материала может влиять на чувствительность сенсора противоположно: снижение объема внутривязного пространства и влагосодержания затрудняет межфазный переход ионов, однако если такой переход возможен, то концентрация ионов в мембране оказывается высокой. Кроме того, в условиях малого объема «свободного» раствора способность объемных органических катионов образовывать водородные связи с сульфогруппами мембраны ограничивает взаимодействие с ними протонов. Это снижает чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ , мешающим определению органических катионов при  $\text{pH} < 7$ . Это может быть достигнуто путем перевода мембран в форму органических катионов или введением допантов увеличивающих селективность переноса катионов через мембрану (т.е. обеспечивающих высокую проводимость и низкую диффузионную проницаемость). Варьирование кислотно-основных свойств допантов и функционализация их поверхности проводится для увеличения селективности переноса катионов через мембрану и взаимодействия с функциональными группами катионов и цвиттерионов аналитов с целью исключения протонов из ионного обмена. Это позволяет значительно снизить чувствительность ПД-сенсоров к мешающим ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  и увеличить ее к определяемым органическим катионам и цвиттерионам.

Для разработки ПД-сенсоров, имеющих достаточно высокую чувствительность одновременно к анионам (и цвиттерионам) и катионам в растворах аминокислот и серосодержащих лекарственных веществ при  $\text{pH} > 7$  предложено использовать катионообменные гибридные мембраны, сочетающие некоторое увеличение диффузионной проницаемости анионов и низкое влагосодержание. Таким образом, создаются условия, при которых возрастает концентрация анионов и цвиттерионов аналитов в мембране. Варьирование кислотно-основных свойств допантов и функционализация их поверхности осуществляется для увеличения концентрации и числа центров связывания анионов и цвиттерионов аналитов в мембране.

Разработанные системы для определения органических и неорганических ионов в растворах различного состава включали от 1 до 3 перекрестно чувствительных ПД-сенсоров, стеклянный электрод для контроля  $\text{pH}$ , электрод сравнения и аппаратно-программный комплекс для регистрации и обработки данных от массива сенсоров. Для определения компонентов при  $\text{pH} < 7$  выбраны ПД-сенсоры с высокой чувствительностью к определяемым катионам и низкой чувствительностью к ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$ , для определения компонентов при  $\text{pH} > 7$  – с высокой чувствительностью, как катионам, так и к анионам. В массивах ПД-сенсоров использовали мембраны, обеспечивающие

высокую стабильность их отклика в исследуемых растворах и отсутствие корреляции между откликами.

Достигнутые характеристики точности позволяют рекомендовать разработанные системы с перекрестно чувствительными ПД-сенсорами для определения аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в технологических растворах (при их получении, разделении и очистке), фармацевтических формах и хозяйственно-бытовых стоках.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
(проект № 15-13-10036).*

### **Список литературы**

1. Паршина А.В., Денисова Т.С., Бобрешова О.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т.6, № 4. С. 329. (Petroleum Chemistry. 2016. V. 56, N. 11. P. 987).
2. Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры. / Под ред. Ю.Г. Власова. М.: Наука, 2011. 399 с.
3. Кулапина Е.Г., Снесарев С.В., Макарова Н.М., Погорелова Е.С. // Журн. аналитической химии. 2011. Т. 66. №1. С. 82.
4. Yaroshenko I., Kirsanov D., Kartsova L., Sidorova A., Borisova I., Legin A. // Talanta. 2015. V. 131. P. 556.
5. Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcellyc G., Yaroslavtsev A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 1016.
6. Ярославцев А. Б. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А и Б. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУТАМИНА И ТРЕОНИНА В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РН С ПОМОЩЬЮ  
ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ  
ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН МФ-4СК, СОДЕРЖАЩИХ  
ДОПАНТЫ С ПРОТОНОДОНОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

<sup>1</sup>Титова Т.С., <sup>1</sup>Рыжих Е.И., <sup>1</sup>Паршина А.В., <sup>2</sup>Сафронова Е.Ю.,  
<sup>1</sup>Бобрешова О.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва  
E-mail: titova\_tatyana@mail.ru

Введение в матрицу перфторированных сульфокатионообменных мембран наночастиц с поверхностью, модифицированной протондонорными сульфогруппами, существенно влияет на систему пор и каналов, влагосодержание и транспортные свойства материалов [1, 2]. Это обуславливает изменение условий сорбции и ионного обмена при контакте мембран с растворами органических амфолитов и позволяет варьировать чувствительность потенциометрических сенсоров на основе таких мембран к определяемым и мешающим ионам в полиионных растворах [3]. Целью данной работы было исследование влияния модификации мембран МФ-4СК наночастицами оксидов циркония и кремния с поверхностью, модифицированной сульфогруппами, на характеристики перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (сенсоров аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана) в растворах глутамина и треонина при различных рН.

Характеристики ПД-сенсоров определяли в кислых (рН 1.7-4.0) и щелочных (рН 8.3-10.7) растворах глутамина и треонина (аналитические концентрации компонентов варьировали в интервале от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $1.0 \cdot 10^{-1}$  М). В качестве материалов ПД-сенсоров использовали гибридные мембраны МФ-4СК с наночастицами гидратированных оксидов циркония и кремния с поверхностью, функционализированной сульфосодержащими фрагментами ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$ ).

ПД-сенсоры на основе исходной и гибридных мембран характеризуются низкими значениями времени установления (не более 1 мин), дрейфа (не более 21 мВ/ч) и дисперсией (не более  $40 \text{ мВ}^2$ ) отклика в исследуемых растворах. То есть присутствие в мембране наночастиц допантов с протондонорными свойствами не снижает стабильность характеристик ПД-сенсоров. В кислых растворах глутамина и треонина наблюдается уменьшение чувствительности ПД-сенсоров на основе гибридных мембран МФ-4СК к мешающим ионам гидроксония по сравнению с исходной мембраной. Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к катионам и цвиттерионам аминокислот по сравнению

с таковой к ионам гидроксония достигается при влагосодержании мембран ~ 12 мас.%. Для данных образцов достигаются наименьшие относительная погрешность и относительное стандартное отклонение определения аминокислот глутамина (0.9-7 % и 9-15 % соответственно) и треонина (0.5-9 % и 7-11 % соответственно).

ПД-сенсоры на основе гибридных мембран МФ-4СК в щелочных растворах глутамина и треонина обладают высокой чувствительностью к катионам  $K^+$  и значимой чувствительностью к ионам аминокислоты. Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к анионам и цвиттерионам обеих аминокислот достигается при диффузионной проницаемости мембран  $1.0 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Однако вид зависимости чувствительности ПД-сенсоров к ионам аминокислот от диффузионной проницаемости мембран отличается в зависимости от протонодонорных/протонакцепторных свойств радикала исследуемых аминокислот. В растворах треонина чувствительность ПД-сенсоров к анионам и цвиттерионам снижается при увеличении диффузионной проницаемости мембран. Это может быть обусловлено близостью составов внутреннего раствора мембраны и внешнего (исследуемого) раствора. Зависимость чувствительности ПД-сенсоров к анионам и цвиттерионам глутамина от диффузионной проницаемости мембран имеет минимум при  $(1.5-3.4) \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Возрастание чувствительности ПД-сенсоров к анионам и цвиттерионам глутамина при дальнейшем увеличении диффузионной проницаемости мембран может быть обусловлено появлением возможностей взаимодействия объемных цвиттерионов аминокислоты с протонакцепторным радикалом с сульфогруппами мембраны и допанта из-за увеличения объема внутриспорового пространства. Для совместного определения катионов калия, анионов и цвиттерионов аминокислот при pH > 7 выбраны пары ПД-сенсоров, имеющие высокую чувствительность одновременно ко всем анализам и наименьшую корреляцию между откликами. Относительная погрешность и относительное стандартное отклонение определения катионов калия, анионов и цвиттерионов аминокислот при pH > 7 составили 2-17 %.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).*

#### **Список литературы**

1. Prikhno I.A., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // Int. J. Hydr. Energy. 2016. V. 41. P. 15585-15592.
2. Mahreni A., Mohamad A.B., Kadhum A.A.H., [et al.] // J. Membr. Sci. 2009. V. 327. P. 32.
3. Сафронова Е.Ю., Паршина А.В., Янкина К.Ю. [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7, № 2. С. 110–116 (Petroleum Chemistry. 2017. V. 57, №. 4. P. 327-333).

## СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В ЖИДКОСТЯХ

Кривоносова И.А., Зяблов А.Н.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж,  
krivonosova\_i@mail.ru*

В условиях современного мира, требования к качеству получаемого ректифицированного спирта становятся все более строгими. На каждом этапе производства необходим тщательный и своевременный контроль примесей, образующихся в технологическом процессе.

Общим недостатком существующих методов анализа является необходимость отбора проб и времязатратность. Поэтому перспективным становится разработка такого подхода, который позволит обеспечить контроль над содержанием примесей в режиме реального времени. Наиболее многообещающим в решении данного вопроса является использование пьезосенсоров. Они высокочувствительны, портативны, просты в изготовлении, универсальны и позволяют проводить исследования в режиме on-line.

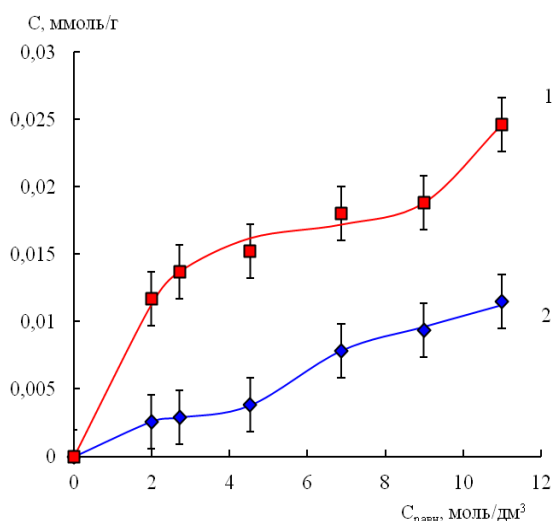
Целью работы была разработка сенсоров для определения карбоновых кислот в продуктах переработки спирта.

Первый этап работы заключался в выборе соотношения полимеризационная смесь: молекула-шаблон, на основе величины импринтинг-фактора. В качестве молекул-шаблонов были выбраны уксусная, пропионовая и масляная кислоты. Наиболее предпочтительным оказалось соотношение 1:1.

На втором этапе была изучена сорбционная способность полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) карбоновых кислот (ПМО-acetic, ПМО-propionic, ПМО-butylic и соответствующих полимеров сравнения). Проведены исследования по степени извлечения карбоновых кислот из спиртовых растворов. На рисунке 1 представлены изотермы сорбции пропионовой кислоты на ПМО-propionic и соответствующему ему ПС.

Изотермы сорбции для уксусной и масляной кислот имеют аналогичный вид. Представленные изотермы сорбции относятся ко II-ому типу изотерм. Данный вид изотерм сорбции характеризуется полимолекулярной адсорбцией.

Сопоставляя способность к сорбции полимеров с молекулярными отпечатками уксусной, пропионовой, масляной кислот и их полимеров сравнения, отмечено, что наибольшая сорбционная способность присуща ПМО-butylic. Для пропионовой и масляной кислот количество поглощенного вещества почти одинаково. Это можно проследить, опираясь на результаты, представленные в таблице 1 – коэффициенту распределения, степени извлечения и импринтинг-фактору.



**Рис. 1.** Изотермы сорбции пропионовой кислоты на ПМО-propionic и ПС

**Таблица 1.** Величины степени извлечения (R), коэффициента распределения (D) карбоновых кислот для полимеров с молекулярными отпечатками и их полимеров сравнения, значения импринтинг-фактора (IF)

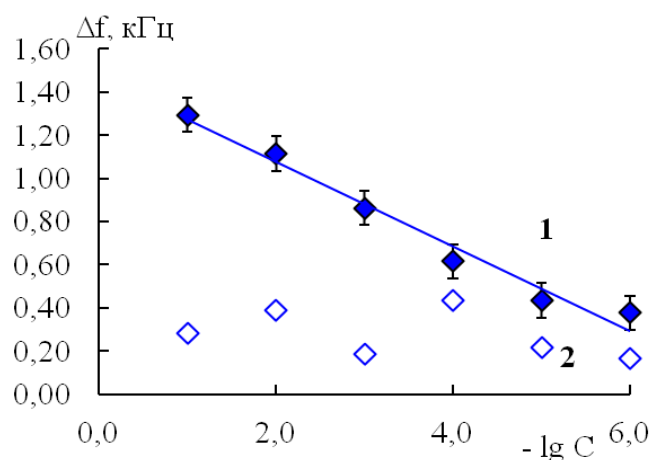
| Сорбент       | R, %   | Sr, % | D   | Sr, % | IF   | Sr, % |
|---------------|--------|-------|-----|-------|------|-------|
| ПС            | 54 ± 1 | 1,0   | 1   | 1,0   | 3,0  | 0,1   |
| ПМО-acetic    | 78 ± 1 | 1,5   | 4   | 1,3   |      |       |
| ПС            | 57 ± 2 | 1,9   | 1   | 0,6   | 4,3  | 0,2   |
| ПМО-propionic | 85 ± 1 | 2,5   | 6   | 1,0   |      |       |
| ПС            | 22 ± 1 | 5,0   | 0,3 | 1,0   | 15,1 | 0,2   |
| ПМО-butyric   | 81 ± 1 | 1,4   | 4   | 1,2   |      |       |

На третьем этапе были получены сенсоры с модифицированным покрытием на основе ПМО карбоновых кислот.

Работоспособность полученных пьезосенсоров проверена в анализе модельных растворов уксусной, пропионовой и масляной кислот. Для этого готовилась линейка спиртовых растворов данных кислот с концентрацией  $10^{-6} - 10^{-1}$  г/дм<sup>3</sup>. На основании полученных данных были построены градуировочные зависимости разностной частоты колебания пьезосенсоров от логарифма концентрации с коэффициентом детерминации  $R^2 > 96\%$  (Рис. 2). Также были определены метрологические характеристики полученных пьезосенсоров и установлено время отклика пьезосенсора: от 5 до 10 секунд.

Полученные пьезосенсоры с молекулярными отпечатками уксусной, пропионовой и масляной кислот, были апробированы при анализе реальных растворов: бражного дистиллята, элюрата, кубовой жидкости разгонной колонны и кубовой жидкости ректификационной колонны.

Было установлено, что концентрация уксусной кислоты меняется от  $5,6 \cdot 10^{-3}$  до  $2,3 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>, пропионовой кислоты от 2,2 до  $3,8 \cdot 10^{-4}$  г/дм<sup>3</sup>, а масляной – от  $8,8 \cdot 10^{-3}$  до  $1,4 \cdot 10^{-2}$  г/дм<sup>3</sup>. Погрешность измерений не превышает 6%.



**Рис. 2.** Зависимость разностной частоты пьезосенсора в растворе пропионовой кислоты от логарифма концентрации (1 – сенсор на основе ПМО; 2 – сенсор на основе ПС)

Таким образом, в ходе работы были синтезированы ПМО уксусной, пропионовой и масляной кислот, изучены их сорбционные свойства, разработаны пьезоэлектрические сенсоры на основе ПМО карбоновых кислот, получены соответствующие градуировочные зависимости разностной частоты колебания пьезосенсоров от логарифма концентрации; определены их метрологические характеристики; проведен анализ модельных растворов уксусной, пропионовой и масляной кислот. Апробация сенсоров в анализе продуктов переработки спирта показала, что полученные пьезосенсоры применимы для определения карбоновых кислот в реальных объектах.

**МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН  
МФ-4СК, СОДЕРЖАЩИХ ДОПАНТЫ  
С ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ,  
ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ КАЛИЯ  
И РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМ ДИКАРБОНОВЫХ  
АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

<sup>1</sup>Денисова Т.С., <sup>1</sup>Паршина А.В., <sup>2</sup>Сафронова Е.Ю., <sup>1</sup>Бобрешова О.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Москва

*E-mail: tanyadenisova@list.ru*

Соли аспарагиновой (Asp) и глутаминовой (Glu) кислот со щелочными и щелочноземельными металлами нашли широкое применение в качестве пищевых добавок и лекарственных веществ [1]. Актуальным в связи с этим является разработка экспрессных методов определения их ионных форм в водных растворах в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов. Перспективным для этих целей является использование мультисенсорных систем с перекрестной чувствительностью сенсоров и математическими методами обработки многомерных данных [2]. Для разработки потенциометрических мультисенсорных систем необходимы мембранные материалы, обеспечивающие высокую чувствительность сенсоров ко всем или некоторым определяемым ионам в многокомпонентных растворах (перекрестная чувствительность) и долговременную стабильность электрохимических характеристик сенсоров.

Целью данной работы явилась разработка потенциометрических перекрестно чувствительных сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоров), на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран МФ-4СК, содержащих наночастицы SiO<sub>2</sub>, поверхностно модифицированные углеводородными аминоксодержащими фрагментами, а также мультисенсорных систем на их основе для совместного определения катионов K<sup>+</sup> и анионов Glu<sup>-</sup>, Asp<sup>-</sup> в водных растворах в широком диапазоне pH. Концентрации исходных реагентов (KOH, Glu, Asp) для приготовления исследуемых растворов варьировались от 1.0·10<sup>-4</sup> до 1.0·10<sup>-2</sup> М. Диапазоны pH растворов Glu+KOH, Asp+KOH и Glu+Asp+KOH составляют 4.60-9.13, 3.84-8.67 и 3.98-8.09. Ионный состав растворов в исследуемых диапазонах pH представлен катионами K<sup>+</sup> и однозарядными анионами аминокислот (Glu<sup>-</sup>, Asp<sup>-</sup>). Концентрация наночастиц SiO<sub>2</sub> в мембранах составила 3 мас.%, аминоксодержащих углеводородных радикалов (3-аминопропил, 3-(2-имидазолин-1-ил)пропил)) на поверхности оксида – 5 и 10 мол.%



от его концентрации. Гибридные материалы были получены методом отливки, их свойства описаны в [3].

Чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $\text{Glu}^-$  монотонно возрастает, а к катионам  $\text{K}^+$  уменьшается при увеличении диффузионной проницаемости мембран. Зависимость величин чувствительности ПД-сенсоров к ионам  $\text{K}^+$ ,  $\text{Asp}^-$  от диффузионной проницаемости мембран проходит через максимум (при  $P=1.3 \cdot 10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{c}$ ). При этом, чувствительность сенсоров к ионам  $\text{Glu}^-$ , ниже, чем к  $\text{Asp}^-$  как для растворов  $\text{Glu}+\text{KOH}$ ,  $\text{Asp}+\text{KOH}$ , так и в случае смешенных растворов  $\text{Glu}+\text{Asp}+\text{KOH}$ .

В результате смещения кислотно-основного равновесия в фазе перфторированных сульфокатионообменных мембран, возможна перезарядка однозарядных анионов аминокислот ( $\text{Glu}^-$ ,  $\text{Asp}^-$ ), поступающих в мембрану из раствора, и образование в фазе мембраны цвиттер-ионов ( $\text{Glu}^\pm$ ,  $\text{Asp}^\pm$ ). Это, по-видимому, обуславливает высокие величины чувствительности сенсоров к данным ионам как для гибридных, так и для немодифицированной катионообменной мембраны, за счет их взаимодействия с фиксированными сульфогруппами. При этом, для всех образцов мембран, чувствительность сенсоров к ионам  $\text{Asp}^-$  выше, чем к ионам  $\text{Glu}^-$ . Это свидетельствует о большей концентрации ионов  $\text{Asp}^-$ , поступающих в мембрану, чем ионов  $\text{Glu}^-$ . Это связано с меньшим размером ионов  $\text{Asp}^-$ , обуславливающим более эффективное взаимодействие с протоноакцепторными группами допанта при малом объеме внутрисетчатого пространства гибридных мембран, тогда как на взаимодействие модифицированного оксида с одной частицей аналита  $\text{Glu}^-$  могут затрачиваться одновременно две группы допанта.

Для совместного определения катионов и анионов в исследуемых растворах выбирали мембраны, обеспечивающие высокую чувствительность ПД-сенсоров как к катионам  $\text{K}^+$ , так и к анионам аминокислот  $\text{Glu}^-$ ,  $\text{Asp}^-$ , минимальную корреляцию между откликами сенсоров и высокую стабильность отклика. Наибольшая точность совместного определения катионов и анионов в водных растворах  $\text{Glu}+\text{KOH}$  достигнута при использовании ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК и МФ-4СК+3 мас.%  $\text{SiO}_2$ +5 мол.% R2, в растворах  $\text{Asp}+\text{KOH}$  – мембран МФ-4СК+3 мас.%  $\text{SiO}_2$ +10 мол.% R1 и МФ-4СК+3 мас.%  $\text{SiO}_2$ +10 мол.% R2.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
(проект № 15-13-10036).*

### **Список литературы**

1. Effects of dietary supplementation with glutamate and aspartate on diquat-induced oxidative stress in piglets [Text] / J. Yin, M. Liu, W. Ren [et al.] // PloS one. – 2015. – V. 1, №. 4. – P. e0122893.

2. Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры [Текст] / под ред. Ю.Г. Власова. – М.: Наука, 2011. – 399 с.
3. Михеев А.Г. Ионный транспорт в гибридных мембранах на основе МФ-4СК и оксида кремния с поверхностью, модифицированной протоноакцепторными группами [Текст] / А.Г. Михеев, Е.Ю. Сафронова, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. –Т. 3, № 2. – С. 93-99.

## 50

## СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГАРНОГО ГАЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ СЕНСОРОМ В НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ

Чегерева К.Л., Шапошник А.В., Звягин А.А., Москалев П.В.  
*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж,*  
*kristina.chegereva@yandex.ru*

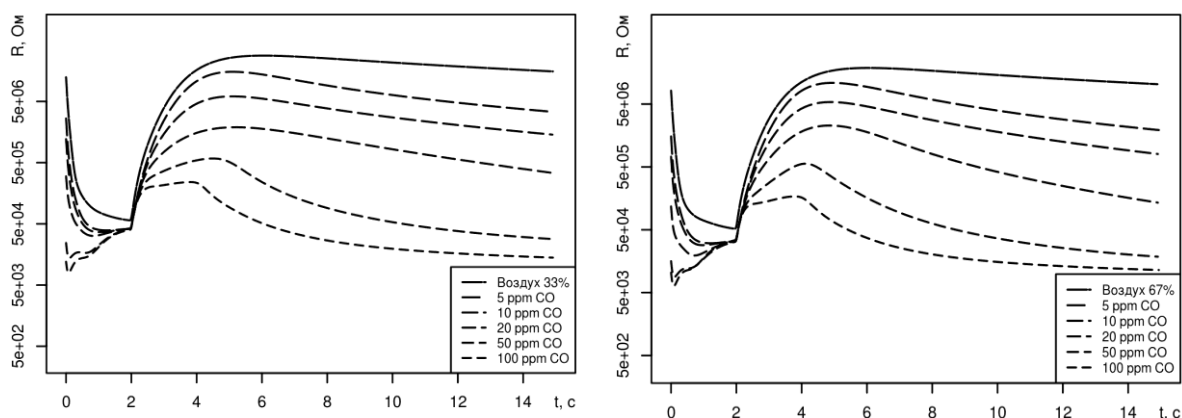
Недостатком химических газовых сенсоров является низкая селективность, что ограничивает область их применения. В нашей работе показана возможность качественного и количественного определения угарного газа с помощью одного металлоксидного полупроводникового сенсора.

Аналитическим сигналом полупроводникового сенсора обычно является изменение его электрического сопротивления при стационарном режиме. Однако полученных данных недостаточно для качественного анализа. Использование нестационарного температурного режима позволяет выявить различия между аналитами, которые проявляются в кинетике хемосорбции, в особенностях протекания процессов окисления аналитов-восстановителей кислородом, в кинетике десорбции продуктов химического взаимодействия [1].

Мы использовали сенсор на основе диоксида олова с добавками палладия (3%) и платины (0,5%). Длительность цикла измерений составляла 15 с. В начале каждого цикла сенсор нагревался до температуры 450 °С в течение 2 с, а оставшиеся 13 с шло охлаждение до 100°С. Зависимость сопротивления сенсора от времени  $R(t)$  при различных концентрациях аналита для различных значений относительной влажности воздуха показана на рис. 1. Характер кривых индивидуален для каждой концентрации аналита, показанной на рис. 1 длиной штрихов: самые длинные штрихи соответствуют 0 ppm CO, а самые короткие – 100 ppm CO.

Каждая линия образуется выборкой 750 точек  $R(t)$ , полученной в результате усреднения 46 циклов «нагрева — охлаждения». При этом нетрудно заметить, что для любого момента времени рост концентрации

аналита приводит к падению сопротивления сенсора. Однако зависимость сопротивления сенсора от времени  $R(t)$  носит существенно нестационарный характер, что сильно усложняет формальную постановку задачи определения вида и концентрации исследуемого аналита. Изменение влажности воздуха еще больше способно усложнить решаемую задачу.



**Рис. 1.** Зависимость сопротивления сенсора от времени  $R(t)$  при концентрациях аналита от 0 до 100 ppm CO для различных значений относительной влажности воздуха: 33% слева и 67% справа

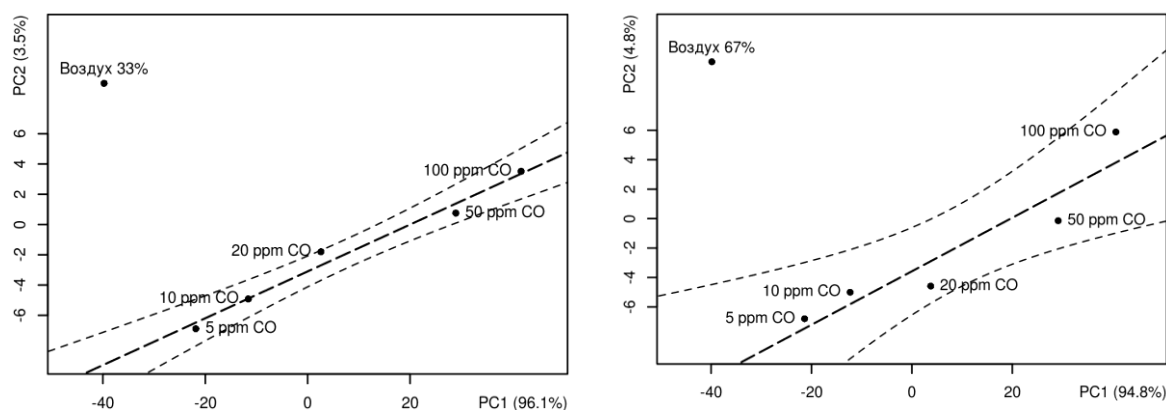
Заметим, что с формальной точки зрения каждая выборка объемом 750 значений сопротивления будет эквивалентна одной точке в 750-мерном пространстве. В таком случае задача идентификации разновидности аналита может быть сформулирована как задача автоматической классификации или кластерного анализа, а задача определения концентрации аналита — как задача регрессии по облаку точек, принадлежащих к одному кластеру.

Однако непосредственное решение данной задачи в исходном 750-мерном пространстве не слишком рационально, поскольку, хотя значения сопротивления в соседних выборочных точках слабо отличаются друг от друга, но размах значений по выборке в целом может превышать три порядка. В подобных условиях в статистическом анализе данных обычно используются методы редукции размерности, например, метод главных компонент [2].

На рис. 2 показана проекция выборочных данных на плоскость первых двух главных компонент (PC1, PC2) при различных концентрациях аналита (0–100 ppm CO) для различных значений относительной влажности воздуха (33% и 67%). Нетрудно видеть, что в обоих случаях точки, соответствующие ненулевой концентрации аналита в воздухе, образуют кластеры, упорядоченные вдоль линий регрессии, показанных на рис. 2 удлиненными штриховыми линиями.

Анализируя полученные результаты нетрудно заметить, что рост относительной влажности воздуха сопровождается ростом дисперсии точек при сохранении общего характера линейных зависимостей,

0,95-доверительные интервалы которых показаны на рис. 2 укороченными штриховыми линиями.



**Рис. 2.** Проекция данных на плоскость (PC1, PC2) при концентрациях аналита от 0 до 100 ppm CO для различных значений относительной влажности воздуха: 33% слева и 67% справа

Таким образом, в работе было показано, что использование нестационарного температурного режима одиночного металлоксидного сенсора позволяет проводить селективное определение угарного газа.

### Список литературы

1. Шапошник А.В. Селективное определение газов полупроводниковыми сенсорами // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Воронежский государственный университет, 2005.
2. Буховец А.Г., Москалев П.В. Алгоритмы вычислительной статистики в системе R. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: Лань, 2015. — 160 с.

## 51

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ

Бабаян И.И.<sup>1</sup>, Токмачев М.Г.<sup>2</sup>, Ферапонтов Н.Б.<sup>1</sup>

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

*<sup>1</sup>химический факультет, <sup>2</sup>физический факультет*

*E-mail: igobabayan@gmail.com*

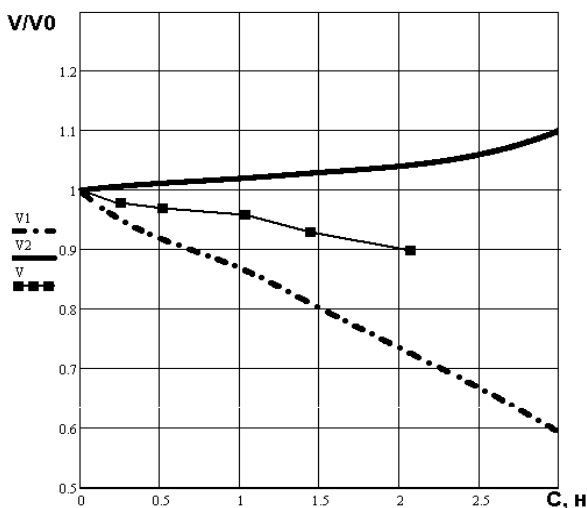
В работах [1,2] описан способ определения концентраций растворенных веществ с использованием гранул полимеров в качестве чувствительного элемента. Сшитые полимеры с недиссоциирующими полярными группами удобнее других использовать для определения природы и концентрации растворенных веществ, так как они не вступают в химическое взаимодействие с растворенным веществом, а степень набухания таких гелей сильно и адекватно зависит от состава раствора. В предыдущих работах [3,4] установлено, что в растворах смесей степень

набухания полимерного геля (ПГ) зависит от доли каждого из компонентов смеси в анализируемом растворе. При этом набухание геля пропорционально долям растворенных веществ. Данный результат позволяет использовать имеющуюся информацию о набухании ПГ в бинарных растворах для определения концентраций веществ в растворах смесей, что значительно упрощает анализ. Недостатком метода, описанного в работах [3,4], является не до конца решенная проблема определения активности воды в анализируемых растворах.

Цель настоящей работы состояла в разработке методики анализа смесей растворов с общим ионом, позволяющей определять концентрации веществ в смешанных растворах, используя только один полимер. В данной работе метод проверяли на гранулах поливинилового спирта (ПВС).

Для получения сведений о набухании ПВС использовали метод оптической микрометрии (МОМ). Концентрация вещества определяется как функция размера гранулы, поэтому, чем сильнее изменяется объем при изменении концентрации, тем выше чувствительность метода. Для определения состава смеси гранулу помещали в анализируемый раствор и проводили измерение ее размера. Очевидно, что полученное значение объема лежит на кривой, описывающей изменение степени набухания полимера в данном растворе в зависимости от концентрации общего иона.

Чтобы построить такую кривую, разбавляли раствор в известное количество раз и получали набор значений объема гранулы. В чистом растворителе величина  $V = V_0$  и относительный объем  $V/V_0$  гранулы равен единице. По данной точке и изменению объема от разбавлений можно построить кривую набухания гранулы в смешанном растворе.



**Рис. 1.** Кривые набухания ПВС в бинарных ( $V_1$ ,  $V_2$ ) и в смешанном ( $V$ ) растворе.

Так как свойства раствора смеси представляют собой совокупность свойств индивидуальных растворов, степень набухания полимера в смешанном растворе описывается уравнением

$$V(c, \theta) = \theta \cdot V_1(c) + (1 - \theta) \cdot V_2(c) \quad (1)$$

Здесь  $V_1(c)$ -функция изменения объема гранулы полимера от концентрации бинарного раствора первого вещества,  $V_2(c)$ - функция

изменения объема гранулы полимера от концентрации бинарного раствора второго вещества,  $\theta$  – доля первого вещества в смеси, а  $c$  - концентрация общего иона. Функции  $V_1(c)$ ,  $V_2(c)$  должны быть известны априорно.

В эксперименте определяется объем гранулы полимера в анализируемой смеси, а также в более слабых растворах, полученных разбавлением анализируемого раствора в известное число раз  $n_i$ , таким образом получая  $N$  экспериментальных значений объемов гранулы  $V_i$ . Математическая обработка результатов заключалась в поиске параметров  $c$  и  $\theta$ , минимизирующих суммарное среднеквадратичное отклонение, т.е.

$$\Delta(c, \theta) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( V_i - V\left(\frac{c}{n_i}, \theta\right) \right)^2} = \min_{0 \leq \theta \leq 1; c \geq 0} \quad (2)$$

### Список литературы

1. Ферапонтов Н.Б. Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62, 10. С. 1028.
2. Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф., Ферапонтов Н.Б. Применение сшитых полимеров для определения природы и концентрации растворенных веществ // Российская конф. – школа с междунар. участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». – 17-20 мая 2005 г. - Тезисы докл. – Краснодар. – 2005. – С.56
3. Ковалева С.С., Струсовская Н.Л., Ферапонтов Н.Б. // Сорбционн. И хроматогр. процессы. – 2006. – Т.6, вып.2. – С.198 - 210.
4. Ковалева С.С., Ферапонтов Н.Б. // Сорбционн. и хроматогр. процессы. 2007. Т.7 Вып.6. С. 883-894.

## ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ИОНИТОВ НА СТЕПЕНЬ ИХ НАБУХАНИЯ В РАСТВОРАХ РАЗНОГО СОСТАВА

Агапов И.О.<sup>1</sup>, Ферапонтов Н.Б.<sup>1</sup>, Токмачев М.Г.<sup>2</sup>, Тробов Х.Т.<sup>3</sup>,  
Гагарин А.Н.<sup>1</sup>

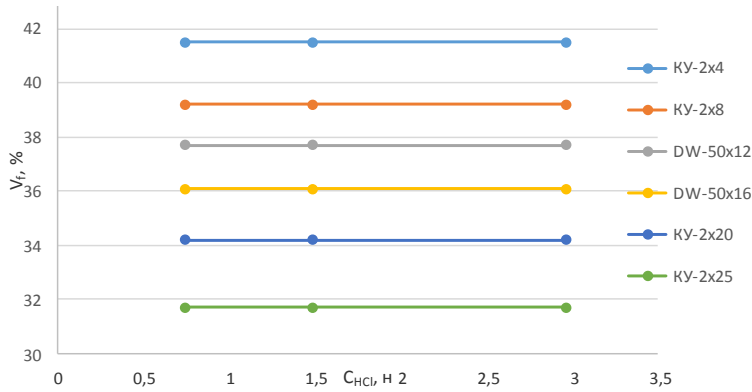
*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,  
<sup>1</sup>химический факультет, <sup>2</sup>физический факультет, Москва,  
<sup>3</sup>Самаркандский Государственный университет,  
химический факультет, Самарканд, Республика Узбекистан  
E-mail: kommissar94@mail.ru*

Хорошо известно, что степень набухания ионитов изменяется при изменении состава внешнего раствора. Это свойство создает проблемы при конструировании и эксплуатации технологического оборудования. Кроме того, оно снижает осмотическую устойчивость ионитов, т.е. время их эксплуатации. В связи с этим, информация, позволяющая проводить априорные расчеты степени набухания ионитов, точнее их полимерных гелей (ПГ) в зависимости от их природы и состава внешнего раствора, представляется актуальной.

В работах [1,2] было показано, что изменение степени набухания гелей ионитов при изменении состава внешнего раствора отличается от степени набухания ионитов в паре на одну и ту же величину при всех исследованных активностях воды. В предлагаемой работе это явление было детально изучено. Методом оптической микрометрии (МОМ) исследовано влияние природы полярных групп, противоионов и количества сшивающего вещества, а также природы растворенного вещества и его концентрации на степень набухания ионитов. Исследованы сульфокатиониты в Н- и К-формах со сшивкой от 4 до 25% и сильноосновные аниониты в С1-форме со сшивкой от 4 до 12%. Набухание изучали в растворах HCl и KCl с концентрациями от 0,5 до 3,0 н.

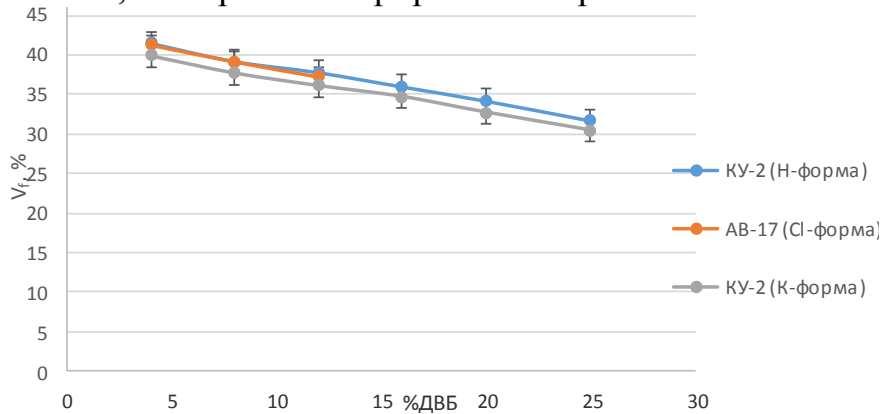
Методика эксперимента состояла в следующем. Методом ОМ сначала измеряли размеры отобранных гранул в воде. В экспериментах использовали круглые гранулы. Диаметр отобранных гранул, набухших в воде, составлял от 0,3 до 1,0 мм. Погрешность определения объема гранулы – 0,45 – 1,5%. Затем гранулы переносили в растворы соответствующих электролитов и выдерживали в течение 1-1,5 часов. После установления равновесия измеряли гранулы непосредственно в растворах. Обработку результатов проводили, используя аппарат гетерофазной модели [3].

В результате проведенных вычислений было установлено, что объем фазы ВР - ( $V_f$ ) не зависит от концентрации раствора. Примеры таких расчетов приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимость количества свободной воды от концентрации внешнего раствора.

Кроме того, было установлено, что ни природа полярных групп, ни ионная форма ионитов также не влияют на величину  $V_f$ . В то же время при увеличении количества сшивающего компонента, объем  $V_f$  линейно уменьшается, что проиллюстрировано на рис. 2.



**Рис. 2.** Зависимость количества свободной воды от количества сшивающего компонента.

В соответствии с гетерофазной моделью, объем ПГ -  $V_g$ , состоит из объемов: сухого ионита -  $V_r$ , связанной (сорбированной) воды -  $V_s$  и объема фазы внешнего раствора (ВР) -  $V_f$ .

$$V_g = V_r + V_s + V_f \quad (1)$$

Как показано в [1,2] при изменении состава внешнего раствора в ПГ изменяется только объем  $V_s$ . Это изменение  $\Delta V$  находят, используя МОМ:

$$\Delta V = V_g^o - V_g^i \quad (2)$$

где  $V_g^o$  - объем ПГ в воде;  $V_g^i$  - объем ПГ в растворе заданной концентрации.

Так как изменение объема ПГ происходит в результате изменения количества сорбированной воды, то оно описывается с помощью изотермы сорбции воды данным полимером [4]. Количество полярных групп в грануле -  $x$  (мг-экв пол.групп) вычисляют по формуле:

$$\Delta V = 18(n_w^o - n_w^i)x \quad (3)$$

где  $n_w^o$  - удельная сорбция воды из пара при  $p/p^o = 1$ ;  $n_w^i$  - удельная сорбция воды из пара при  $p/p^o = i$ , то есть в равновесном растворе.

Объем  $V_r$  вычисляют на основании удельных величин, характеризующих данный полимер:



$$V_r = x_{\text{мг-экв}} / e_{\text{мг-экв/мл}} \quad (4)$$

где  $e$  - мг-экв/мл - удельное количество полярных групп в сухом ионите.

Объем  $V_s$  находят на основании данных об изотерме сорбции воды:

$$V_s = 18n_w^i \times x \quad (5)$$

По результатам вычислений вычисляют объем фазы ВР ( $V_f$ ) в мл:

$$V_f = V_g - V_r - V_s \quad (6)$$

### Список литературы

1. Ферапонтов Н.Б., Вдовина С.Н., Гагарин А.Н., Струсовская Н.Л. Свойства воды в гелях гидрофильных полимеров // Конденсированные среды и межфазные границы.. — 2011. — Т. 13, 2. — С. 208-214.
2. Ferapontov N.B., Tokmachev M.G., Gagarin A.N., Strusovskaya N.L., Khudyakova S.N. Influence on the environment on swelling of hydrophilic polymers // Reactive and functional polymers. 2013. V. 73. P. 1137–1143.
3. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т. Изучение равновесия ионит - раствор на примере сульфокатионита КУ-2. // Журн. физ. химии. — 1994. — Т. 68, 6. — С. 1109-1113.
4. Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Гагарин А.Н. Свойства воды в растворах гидрофильных полимеров. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1487-1492.

## 53

### ТРАНСПОРТНО-СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ КОНТАКТА С ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мельников С.С., Колот Д.Г., Носова Е.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар*  
*[melnikov.stanislav@gmail.com](mailto:melnikov.stanislav@gmail.com)*

На сегодняшний день важным вопросом является область применения электромембранных технологий. Широко известны такие процессы как электродиализное обессоливание растворов электролитов, получение сильных кислот электродиализом с биполярными мембранами, электродиализное концентрирование хлорида и гидрокарбоната натрия из морской воды и др. Вместе с тем, в последние годы все более пристальное внимание исследователей привлекает возможность применения электромембранных технологий для решения специфических задач, связанных с обработкой растворов, содержащих компоненты органической природы. Известен ряд работ, посвященных исследованию влияния органических соединений на транспортные характеристики мембран и их морфологию. Делаются попытки использовать электромембранные процессы в водных органоминеральных растворах и неводных растворителях для синтеза и очистки органических соединений. Повышенный интерес

к этим исследованиям обусловлен тем, что в настоящее время неводные или смешанные растворители широко применяются в органическом синтезе, позволяя успешно получать вещества, которые иным способом синтезировать невозможно; в качестве экстрагирующих агентов и сорбентов кислых или основных газов; при гомогенном катализе в неводных средах. В ряде случаев, для повторного использования неводных и смешанных растворителей необходимо из них удалить катализаторы, инициаторы и побочные низкомолекулярные продукты реакций синтеза, органические и неорганические электролиты.

При этом практически не изучено поведение ионообменных мембран в водно-органических и органических растворах. В тоже время наличие взаимодействия молекул органических веществ с функциональными группами ионообменных мембран, изменение структуры последних в результате сорбции органических молекул, стерическое блокирование ионообменных групп и ионных каналов вносят значительные осложнения в их поведение.

В работе впервые приводятся экспериментальные результаты изучения концентрационной зависимости электропроводности, а также вольтамперометрии, гетерогенных ионообменных мембран, находящихся в контакте с растворами слабых электролитов – карбоновых кислот.

Сравнение электропроводности мембран в растворе сильного электролита, например, хлорида натрия, и в растворах слабых электролитов (на примере уксусной, янтарной и лимонной кислот) показывает, что основные изменения происходят с анионообменными мембранами. Такое поведение легко объяснимо, ведь именно в случае анионообменных мембран стоит ожидать каких-либо изменений связанных с сорбцией органических анионов, в то время как попадание органических ионов в катионообменные мембраны возможно лишь в незначительных количествах при необменной сорбции раствора. Основными переносчиками заряда в катионообменных мембранах остаются ионы водорода, обладающие высокой подвижностью. В тоже время в анионообменных мембранах заряд переносится крупными органическими анионами, подвижность которых существенно ниже подвижности неорганических ионов. Кроме этого перенос многозарядных анионов дополнительно замедлен за счёт их электростатического взаимодействия сразу с несколькими ионогенными группами мембраны.

Концентрационная зависимость электропроводности анионообменных мембран во всех изученных растворах, содержащих органические анионы, практически линейна и не имеет ярко выраженной точки перегиба. Такой характер зависимости также можно объяснить если принимать во внимание различную степень диссоциации электролита в гелевой и межгелевой фазах. Так в гелевой фазе электролит диссоциирован или полностью или практически полностью, при этом его концентрация всегда фиксирована и равна концентрации ионогенных групп в мембране. В межгелевом растворе при этом степень диссоциации крайне мала, а концентрация значительно

ниже, по сравнению с концентрацией ионогенных групп в мембране. В результате вклад электропроводности межгелевого раствора существенно ниже, чем вклад геля. Таким образом во всём исследуемом диапазоне концентраций внешнего раствора удастся измерить лишь электропроводность гелевой фазы, с очень незначительной поправкой на присутствие межгелевого раствора.

Смещение химического равновесия диссоциации слабого электролита также служит причиной отклонения формы вольтамперной зависимости от «классической» для электромембранных систем. В тонком слое у поверхности мембраны происходит отвод одного из ионов (ацетат иона) в мембрану, что приводит к сдвигу химического равновесия в реакции диссоциации уксусной кислоты в сторону продуктов реакции. Дальнейшее увеличение тока, протекающего через электромембранную систему, приводит к более быстрому удалению ацетат ионов из раствора, что, в свою очередь, ещё сильнее сдвигает химическое равновесие в сторону диссоциации нейтральных молекул уксусной кислоты. Протекание этой химической реакции служит источником новых переносчиков заряда (ионов водорода), благодаря которым происходит некоторое снижение разности потенциалов в электромембранной системе.

Изучение закономерностей переноса ионов в системе с асимметричной мембраной, в которой поверхность анионообменной мембраны покрыта тонким слоем катионообменника позволит учесть влияние различных механизмов переноса (диффузии и миграции) в суммарный механизм переноса в электромембранной системе. Применение асимметричных биполярных мембран, с тонким (порядка 50мкм) катионообменным слоем может быть оправдано при обработке растворов органических кислот, поскольку крупные анионы, присутствующие в этих растворах обладают низкими коэффициентами диффузионной проницаемости и, как правило, высоким зарядом. Оба эти фактора должны уменьшить диффузию анионов и нейтральных молекул кислоты в щелочную камеру, а применение толстой гетерогенной анионообменной мембраны-подложки позволит избежать загрязнения получаемой кислоты ионами щелочных металлов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам  
Президента Российской Федерации, проект № СП-1545.2016.1  
и Российского фонда фундаментальных исследований  
грант № 16-08-01177а*

**ЯВЛЕНИЕ ДВУХ ПЕРЕХОДНЫХ ВРЕМЕН  
ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ  
НЕОДНОРОДНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН.  
ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛЬ**

Мареев С.А., Бутыльский Д.Ю., Ничка В.С., Небавский А.В.,  
Письменская Н.Д., Никоненко В.В.  
*Кубанский государственный университет, Краснодар,  
e-mail: mareev-semyon@bk.ru*

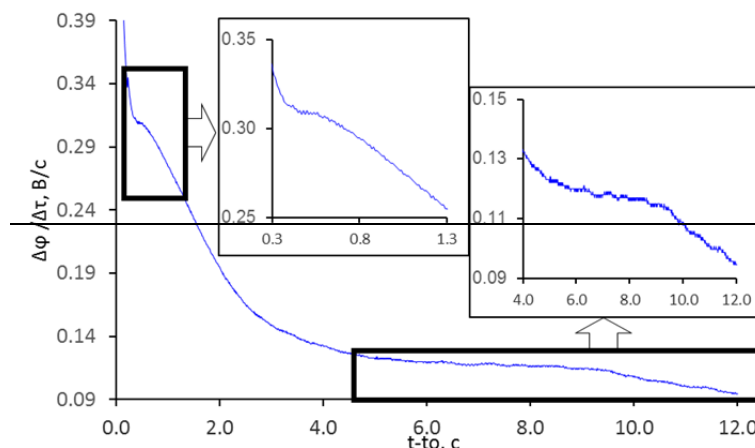
Переходное время в хронопотенциометрии является важной характеристикой нестационарного переноса ионов в мембранных системах [1, 2]. Оно определяет момент падения концентрации на межфазной границе до критического значения, при котором появляются новые механизмы доставки ионов из объема раствора к поверхности мембраны (сопряженные эффекты, такие как электроконвекция и диссоциация воды). В данной работе описывается явление двух переходных времен на хронопотенциограммах гетерогенных мембран.

В качестве объекта исследования выбрана специально разработанная катионообменная мембрана с контролируемой степенью гетерогенности поверхности. На одной стороне она полностью гомогенная, а на другой электрически неоднородная: проводящие области представляют собой круги диаметром от 25.4 до 26.3 мкм, которые распределены хаотично с плотностью  $1.5 \times 10^4$  шт/см<sup>2</sup>. Большая часть гетерогенной поверхности является непроводящей, цилиндрические проводящие области, заполненные сульфированным тетрафторуглеродным материалом Nafion®, занимают около  $\approx 8\%$  поверхности. Все измерения проводились в 0.02 М растворе NaCl с применением методики, подробно описанной в [2].

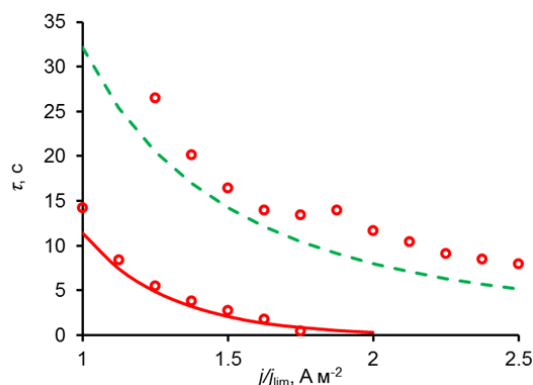
Исследование модельной мембраны показало, что наличие электрической неоднородности приводит к формированию на всех хронопотенциограммах двух переходных времен при плотности тока от 1.2 до 1.7 предельного значения: первое меньше теоретического значения, рассчитанного по уравнению Санда (в 2.5 – 10 раз, соответственно), а второе незначительно выше (приблизительно в 1.1 раза). При более высоких плотностях тока (выше 1.7 предельного значения) определение первого переходного времени не представляется возможным (становится меньше одной секунды) из-за быстрого роста скачка потенциала, в результате, остается только одно (второе).

Для описания первого переходного времени разработана 2D нестационарная модель (с осевой симметрией) переноса ионов в системе с электрически неоднородной мембраной. Показано, что имеется хорошее соответствие теоретических и экспериментальных хронопотенциограмм на начальном участке. Теоретические и первые экспериментальные

переходные времена хорошо согласуются вплоть до 1.7 тока предельного. При более высоких токах остается только второе переходное время, которое, как предполагается, отвечает сглаживанию концентрационного профиля за счет развития сопряженных с протеканием тока явлений, которые не учитываются в данной модели.



**Рис. 1.** Определение переходного времени модельной мембраны по перегибу производной скачка потенциала хронопотенциограммы по времени



**Рис. 2.** Экспериментальные (точки) и теоретические (линии), рассчитанные по уравнению Санда (пунктирная) и по 2D модели (сплошная), переходные времена модельной мембраны

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 16-38-60135-мол\_a\_дк).*

### Список литературы

1. Krol J.J., Wessling M., Strathmann H. // J. Membr. Sci. 1999. Vol. 162. P. 155.
2. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 285. P. 247.
3. Mareev S.A., Butylskii D.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2016. Vol. 500. P. 171.

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ

Харина А.Ю., Елисеева Т.В., Тихая А.В.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж,  
E-mail: aukharina@gmail.com*

### Введение

В интенсивном токовом режиме электродиализа, при котором реализуется наиболее эффективное разделение амфолита и сильного электролита, развитие электроконвекции влияет на транспортные и электрохимические характеристики ионообменных мембран. Вклад в массоперенос в электромембранной системе за счет электроконвекции увеличивается при уменьшении степени гидрофильности поверхности ионообменной мембраны [1,2], увеличении радиуса гидратированного иона сильного электролита [3]. Это может быть использовано для регулирования потоков вещества через мембраны при выделении аминокислот методом электродиализа на стадии деминерализации их растворов, необходимой в биотехнологическом синтезе.

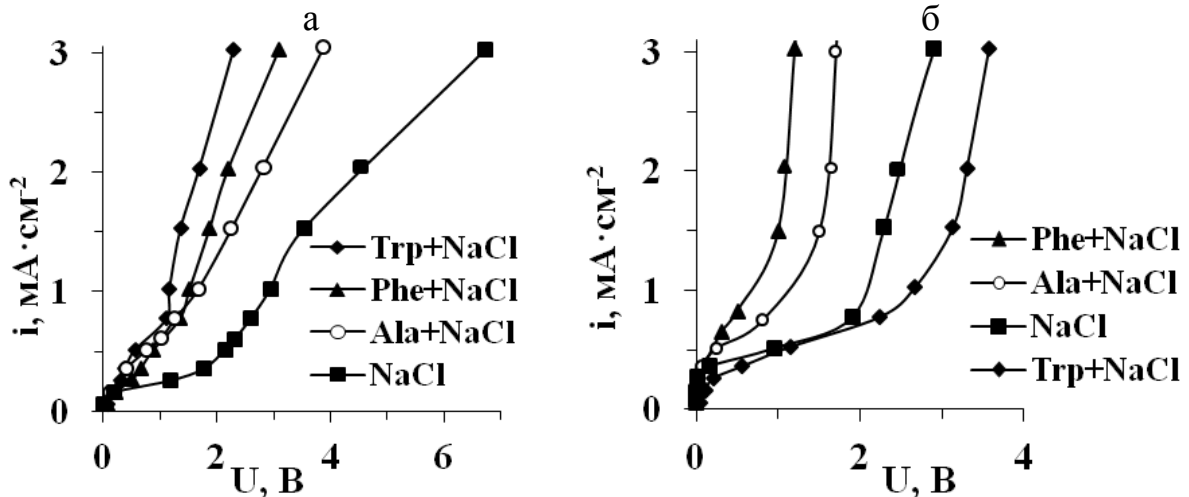
### Методика эксперимента

Электродиализ растворов, содержащих минеральную соль (NaCl, KCl, LiCl или NH<sub>4</sub>Cl, C=0.01M) и ароматическую аминокислоту (Phe или Trp, C=0.02M) (для сравнения рассмотрена также алифатическая аминокислота аланин (Ala, C=0.02M), проводили в гальваностатическом режиме. В электродиализном аппарате, состоящем из 7 секций, использованы гетерогенные ионообменные мембраны МК-40 и МА-41 (ООО «Щекиноазот», Россия). Регистрация вольт-амперных характеристик (ВАХ) мембран при электродиализе осуществлялась с использованием хлоридсеребряных электродов.

### Результаты исследования

Влияние гидрофобности, подвижности аминокислоты, а также подвижности, гидратации иона минеральной соли на закономерности изменения вольт-амперных и транспортных характеристик ионообменных мембран рассмотрено при электродиализе растворов ароматической аминокислоты и минеральной соли. При этом участие амфолита в переносе тока при электродиализе водно-солевого раствора, содержащего аминокислоту, значимо в интенсивном токовом режиме при эффекте облегченной электромиграции [4]. За счет образующихся монополярных ионов аминокислоты наблюдается меньший скачок потенциала на мембранах в смешанном растворе по сравнению с раствором соли. При росте гидрофобности аминокислот согласно ряду Y. Nozaki и C. Tanford [5] выявлено сокращение длины плато предельного тока ВАХ мембраны

МК-40, так как вклад электроконвекции увеличивается за счет уменьшения гидрофильности поверхности мембраны, сорбирующей аминокислоту (рис.1а). Для мембраны МА-41 также наблюдается уменьшение длины плато ВАХ в растворах алифатической и ароматических аминокислот с хлоридом натрия. Однако при электродиализе раствора, содержащего Trp, обнаруживается наибольшая длина плато ВАХ мембраны (рис. 1б). При этом зафиксированы большие значения выхода по току ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся при гетеролитической реакции диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ , интенсивность которой увеличивается из-за большей каталитической активности  $\text{NH}$ -группы индольного цикла адсорбированного Trp, по сравнению с ионогенными группами четвертичного аммониевого основания мембраны МА-41. При большей гидрофобности аминокислоты, в растворе которой находилась мембрана, обнаруживается больший контактный угол смачивания, что является подтверждением снижения степени гидрофильности поверхности ионообменной мембраны.



**Рис. 1** ВАХ мембран МК-40 (а) и МА-41 (б) при электродиализе раствора  $\text{NaCl}$  и смешанных растворов  $\text{NaCl}$  с различными аминокислотами

Потоки аминокислот как через анионообменные, так и через катионообменные мембраны достигают больших значений при меньшем размере ионов аминокислоты и их большей подвижности. Массоперенос иона минеральной соли через мембраны тем сильнее ограничен в присутствии амфолита, чем большие значения потока аминокислоты достигаются. На зависимости потоков аминокислоты через ионообменные мембраны от плотности тока наблюдается проявление таких эффектов как барьерного [4] и эффекта облегченной электромиграции [6].

В работе выявлена положительная корреляция величин потоков ионов минеральной соли в присутствии амфолита и селективности исследуемых катионообменных и анионообменных мембран по отношению к этим ионам минеральной соли.

При большей энергии гидратации катиона соли увеличивается вклад электроконвективной составляющей переноса. Кроме того, выявляются большие потоки аминокислоты, так как положительно гидратированные ионы электролита эффективно связывают ближайшие молекулы воды, что

может позволить сформироваться ассоциату из гидратированного иона минеральной соли и аминокислоты. Это приводит к сокращению длины плато на ВАХ. В интенсивном токовом режиме поток аминокислоты с отрицательно гидратированным катионом соли имеет минимальное значение.

### **Заключение**

При деминерализации раствора аминокислоты методом электродиализа регулирование количественных характеристик процесса (потерь амфолита, степени обессоливания) требует учета вклада электроконвективного массопереноса, оценка влияния которого предпринята в данной работе.

### **Список литературы**

1. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V. Nikonenko, N. Pismenskaya, E. Belova [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – V.160. – P. 101- 123.
2. Belova E. I. The effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E. I. Belova, G. Yu. Lopatkova, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – V.110. – P. 13458-13469.
3. Choi J.-H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane / J.-H. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon // *Journal of Colloid Interface Science*. – 2001. – V. 238, №1. – P.188 -195.
4. Елисеева Т. В. Эффекты циркуляции и облегчённой электромиграции аминокислот при электродиализе с ионообменными мембранами / Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 73-79.
5. Nozaki Y. The solubility of amino acids and two glycine peptides in aqueous ethanol and dioxane solutions / Y. Nozaki, C. Tanford // *Journal of biological chemistry*. – 1971. – V. 246, №7. – P. 2211-2217.
6. Войтович И. М. К вопросу об электродиализной очистке маннита / И.М. Войтович, В. А. Шапошник, В. В. Котов // *Теория и практика сорбционных процессов*. – 1976. – № 11. – С. 106-108.



## КОМБИНАЦИЯ МЕТОДОВ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ОКСИТЕРМОГРАФИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИНЦИПАЛЬНО НОВОЙ ИНФОРМАЦИИ ОБ ОБЪЕКТЕ

Роговая И.В.

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва  
e-mail: smile\_mail@mail.ru*

Для получения новых знаний об окружающем мире человек создает более совершенные методы, позволяющие проникать на микро- и нанорурень. Сегодня возникла необходимость в информации о распределении вещества по фракциям, т.е. о размерной характеристике, тождественной гранулометрическому составу. Для решения геохимических задач миграции вещества в природных водах необходима информация о фракционном распределении органического вещества (ОВ), поскольку каждая размерная группа (фракция) ОВ по-разному связывает металлы в комплексы, что отражается на формировании миграции вещества [1].

Нередко для этого используют комбинацию методов. Так, широко применяют метод ультрафильтрации с последующим определением органического углерода ( $C_{орг}$ ) в полученных фракциях. Для получения же экологической информации об объекте целесообразнее определение показателя окисляемости, поскольку считается [2], что показатели химического потребления кислорода (ХПК), перманганатной окисляемости (ПО) и биохимического потребления кислорода (БПК) дают больше информации для экологической оценки состояния водоема, нежели  $C_{орг}$ , поскольку позволяют судить о необходимых затратах кислорода на утилизацию загрязняющих веществ, поступающих в природную водную среду. Наибольший интерес представляет получение этой информации в каждой размерной фракции.

Кроме того, преимущество определения интегральных показателей также заключается в том, что число практически определяемых индивидуальных веществ в поверхностных водах всегда ограничено, т.к. они содержат огромное количество различных органических соединений. Многокомпонентность объекта анализа затрудняет получение надежной и достоверной информации о состоянии вод. Немаловажным является стоимость и трудоемкость одновременного определения большого количества органических соединений. В большинстве же случаев интегральные показатели качества воды несут достаточно информации.

Предпочтение отдается показателю ХПК, так как некоторые органические соединения (такие как замещенные ароматические

углеводороды) биохимически вовсе не окисляются, поскольку в природе нет бактерий, которые могли бы их окислить, а перманганат - недостаточно сильный окислитель и окисление органических веществ проходит неполно.

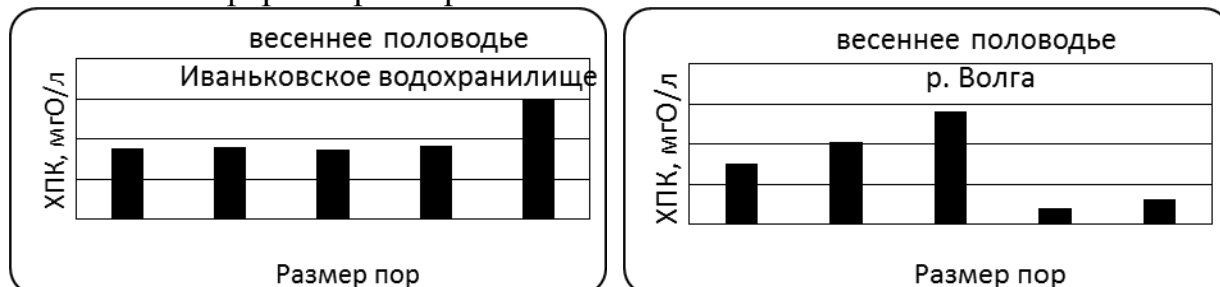
В аналитической химии существует ряд методов определения ХПК: классический, бихроматный, методы высокотемпературного сжигания, методы дискретного анализа и проточноинжекционные методы. Недостаток всех этих методов заключается в длительности анализа, и было сделано заключение, что принцип всех методов единый, заключающийся в окислении органического вещества вод окислителем с различными модификациями стадий, сокращающих длительность анализа. Проведя сравнительный анализ имеющихся методов определения органического вещества в природных водах, был сделан следующий вывод: наиболее оптимальным является термическое сжигание органического материала до диоксида углерода и воды с получением на выходе количественного значения показателя окисляемости. Такой метод в настоящее время разрабатывается – метод окситермографии, предложенный д.т.н., профессором Зуевым Б.К.

Сущность метода окситермографии основана на измерении количества кислорода в потоке бинарной газовой смеси «кислород-инертный газ» при исчерпывающем окислении анализируемого образца в термореакторе, температура которого поднимается по заданному закону (программируется). Строго говоря, измеряется окисляемость анализируемого образца, показатель, аналогичный ХПК в мгО/л.

Итак, нами предложен новый комбинированный мембранно-кситермографический метод анализа распределения ОВ по фракциям, в котором разделение на фракции проводится методом ультрафильтрации на одноступенчатой установке. Используются мембраны с последовательно уменьшающимся размером пор: 0,22 мкм, 500 кДа, 200 кДа, 100 кДа с применением компрессора в качестве источника давления и магнитной мешалки для перемешивания раствора. кДа – это массовая характеристика. Нам необходимо перейти к единицам измерения длины. Условно принимаем, что мембраны объемом пор 500 кДа = 50 нм, 200 кДа = 20 нм, 100 кДа = 10 нм. А количественное определение значения ХПК в каждой фракции осуществляется методом окситермографии.

В качестве апробации нового метода представлены результаты исследования распределения ОВ волжской воды по фракциям и его изменение в течение гидрологического года в основные фазы гидрологического режима реки. Особый интерес представляло исследование изменения этого распределения во время максимального сброса воды из водохранилища через плотину Иваньковской ГЭС в период весеннего половодья. Для этого пробы были отобраны в двух местах – в Иваньковском водохранилище в непосредственной близости к плотине, и сразу после сброса воды через плотину в реке.

На Рис. 1 представлены результаты этого эксперимента, на основании которого можно утверждать, что происходит трансформация размерных фракций органического вещества. Кардинально меняются преобладающие фракции: если в водохранилище доминирует растворимая фракция размером до 10 нм, то после сброса доминанта принадлежит взвешенным формам размером более 20 нм.



**Рис. 1.** Трансформация фракционного распределения органического вещества волжской при сбросе через плотину во время весеннего половодья

Следовательно, мы увидели и доказали работоспособность нового мембранно-окситермографического метода.

### Список литературы

1. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов / Природа, № 7, 2004. – С. 35-39
2. Методические рекомендации по обеспечению выполнения требований санитарных правил и норм СанПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества на водопроводных станциях по очистке природных вод», 2000 г.

## 57

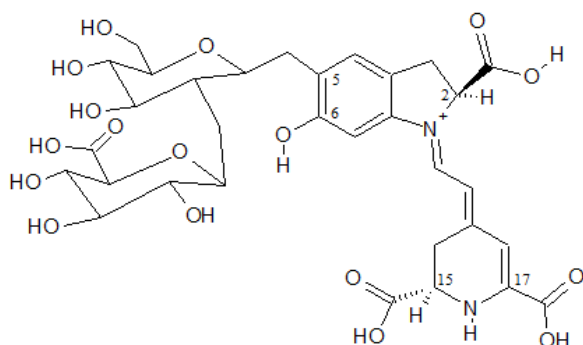
### ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕТАЦИАНИНОВ АМАРАНТА

Тыняная И.И., Дейнека В.И., Дейнека Л.А.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, тыняная@bsu.edu.ru*

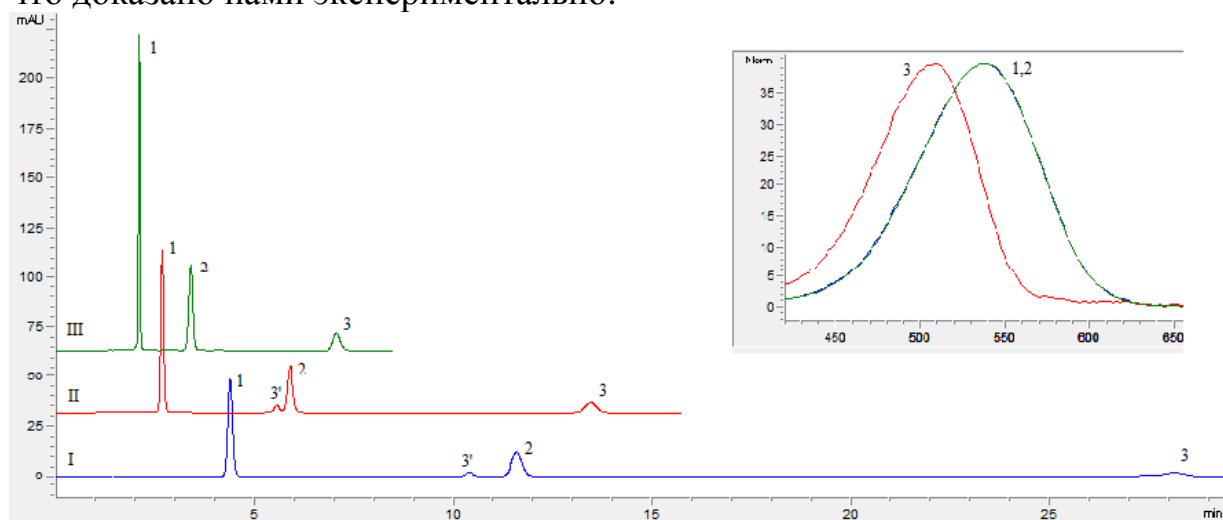
В аналитической практике метод обращенно-фазовой ВЭЖХ относится к числу наиболее интенсивно используемых методов. Особенно этот вариант хроматографии применим для разделения веществ, различающихся по их гидрофобности. Несмотря на то, что в методе используются сорбенты с привитыми неполярными группами, он оказывается эффективным для разделения как сильно гидрофобных, так и достаточно гидрофильных веществ. Более того, он применим не только для определения ионогенных веществ (даже в заряженных формах), но и аналитов с ионной структурой.

Амарантин и его изомер – изоамарантин (эпимер по ориентации заместителей в положении 15, рис.1), являются основными компонентами комплекса натуральных красителей, обеспечивающих пурпурную окраску цветкам, листьям и стеблю амаранта. Эти соединения способны существовать в различных зарядовых формах в зависимости от pH раствора. Электронейтральная (наиболее гидрофобная) структура амарантина и изоамарантина появляется при частичном подавлении диссоциации карбоксильных групп в составе молекулы (из четырех карбоксильных групп только одна остается в ионизированном состоянии).



**Рис. 1.** Структура амарантинов

Интерактивный расчет на сайте ChemAxon, подтвержденный нами методом горизонтального электрофореза, показывает, что такое условие достигается при доведении pH растворителя до 2.4. Именно для этой формы в условиях ОФ ВЭЖХ наблюдается наибольшее удерживание, что доказано нами экспериментально.



**Рис. 2** Хроматограмма экстракта листьев амаранта, вставка – электронные спектры

Колонка Reprosil-Pur C18 AQ. Подвижная фаза: I – 1% об. муравьиной кислоты, 3% об. ацетонитрила; II – 1% об. муравьиной кислоты, 4% об. ацетонитрила; III – 1% об. муравьиной кислоты, 5% об. ацетонитрила. 1 – амарантин, 2 – изоамарантин; 3 и 3' – декарбоксыпроизводные амарантина и изоамарантина, соответственно. Вставка – электронные спектры.

При соблюдении традиционного для обращенно-фазовой хроматографии распределительного механизма разделение амарантина и

изоамарантина, структурно отличающихся лишь ориентацией карбоксильной группы в положении 15, было бы невозможным. Но экспериментальные данные свидетельствовали об обратном (рис. 2). В таком случае различие времен удерживания изомеров может быть объяснено удерживанием этих соединений по адсорбционному механизму.

При этом повышение рН элюента значительно уменьшает время удерживания обоих изомеров. Это связано с тем, что подщелачивание растворителя способствует усилению диссоциации карбоксильных групп: молекулы приобретают отрицательный заряд, остаточная гидрофобность уменьшается. Но при этом возрастает разница в удерживании изомеров, что может быть объяснено условно плоской сорбцией молекул на гидрофобную поверхность сорбентов. В случае амарантина карбоксильные группы в положениях 2 и 15 направлены в разные стороны от плоскости молекулы. По этой причине гидрофобность обеих сторон снижается одновременно. Для изоамарантина имеется ориентация молекулы, при которой эти же карбоксильные группы ориентированы в одну сторону, делая ее гидрофильной, но вторая сторона оказывается гидрофобной, что и объясняет более прочную сорбцию изоамарантина. Тогда понятно, что и при удалении карбоксильной группы из положения 17 получаются два изомера с большим различием в удерживании.

## 58

### **ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ И ГИДРОФИЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Сомова В.Д., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.

*Санкт-Петербургский государственный Университет, Санкт-Петербург,  
E-mail: [kartsova@gmail.com](mailto:kartsova@gmail.com), [bessonova.elena.a@gmail.com](mailto:bessonova.elena.a@gmail.com)*

В последние годы отмечено активное использование ионных жидкостей (ИЖ) в методах разделения и концентрирования в качестве стационарных фаз, модификаторов поверхности сорбента и кварцевого капилляра, экстрагентов, хиральных селекторов. Многообразие сочетаний катионов и анионов в составе ИЖ позволяет изменять их гидрофобность, регулируя эффективность и селективность разделения биологически активных аналитов в условиях жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза (КЭ).

Многие высокополярные и ионные аналиты практически не удерживаются на обращенно-фазовом сорбенте, а применение ион-парных агентов ограничивает режим масс-спектрометрического детектирования. Альтернативным вариантом может оказаться режим гидрофильной хроматографии (HILIC – *Hydrophilic interaction liquid*

*chromatography*), сочетающий особенности обращенно-фазового и нормально-фазового вариантов ВЭЖХ: водно-органический элюент и полярная стационарная фаза, соответственно. Стационарные фазы для НПЛС можно создавать в процессе динамической модификации с участием ряда гидрофильных реагентов. В этом аспекте интерес представляет ионные жидкости (ИЖ) на основе имидазола в качестве модификаторов подвижной и неподвижной фаз.

В работе выявлены возможности ИЖ на основе имидазолия в качестве динамических модификаторов сорбционных материалов различной природы, обеспечивших режим НПЛС для разделения высокополярных биологически активных веществ (*аминокислоты, витамины, противотуберкулезные, противовоспалительные препараты и антибиотики*). Определены факторы, влияющие на эффективность и селективность разделения полярных лекарственных препаратов: длина алкильного радикала ( $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{12}$ ), природа противоиона ( $Cl^-$ ,  $BF_4^-$ ) и концентрация ИЖ, рН подвижной фазы, концентрация буферного раствора и органической добавки. Получены сравнительные оценочные характеристики по пределам обнаружения, эффективности, времени анализа методов НПЛС и ВЭЖХ при определении лекарственных препаратов в образцах сыворотки крови и мочи.

Специальная серия экспериментов в условиях ОФ ВЭЖХ и лигандообменной хроматографии посвящена выявлению возможности аминокислотной ионной жидкости  $C_4MImL-Pro$  выступать в качестве хирального селектора при разделении энантиомеров аминокислот. Большая энантиоселективность достигнута в режиме лигандообменной хроматографии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,  
проект 16-03-00791-а.*

*Выражаем благодарность Ресурсному центру Методы анализа состава  
вещества Научного парка СПбГУ за предоставленное оборудование.*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОГЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

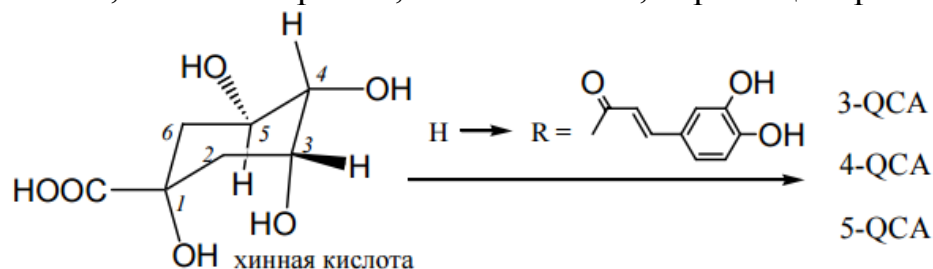
Олейниц Е.Ю., Базарова А.Ю., Дейнека В.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, г. Белгород, 812887@bsu.edu.ru*

Хлорогеновая кислота - сложный эфир кофейной кислоты с одним из стереоизомеров хинной кислоты. Отметим, что в растительных источниках встречаются и соединения, являющиеся диэфирами кофейной (и других производных коричной кислоты) и хинной кислот.

В мире существует множество работ, посвященных исследованию хлорогеновой кислоты, но нужно упомянуть о некоторых особенностях в публикации данных статей. В ряде случаев термин «хлорогеновые кислоты» рассматривается как обобщенное название продуктов этерификации хинной кислоты замещенными коричными кислотами. При этом даже среди моноэфиров кофейной кислоты может быть четыре изомера, из которых обычно отмечают три реально встречающихся: 3-кофеоилхинная (неохлорогеновая, 3-QCA), 4-кофеоилхинная (криптохлорогеновая, 4-QCA) и 5-кофеоилхинная (просто хлорогеновая, 5-QCA) кислоты. При этом в некоторых работах нумерацию атомов углерода в хинной кислоте проводят в другом направлении, поэтому хлорогеновая кислота в них – 3-кофеоилхинная, что вносит определенную путаницу. Этого разночтения можно избежать только в том случае, если автор исследования или публикации будет приводить графическую формулу вещества, рис.1.

Хлорогеновая кислота широко распространена в природе, в значительных количествах содержится в зёрнах кофе, а также семенах подсолнечника, листьях черники, белого тополя, корнях цикория.

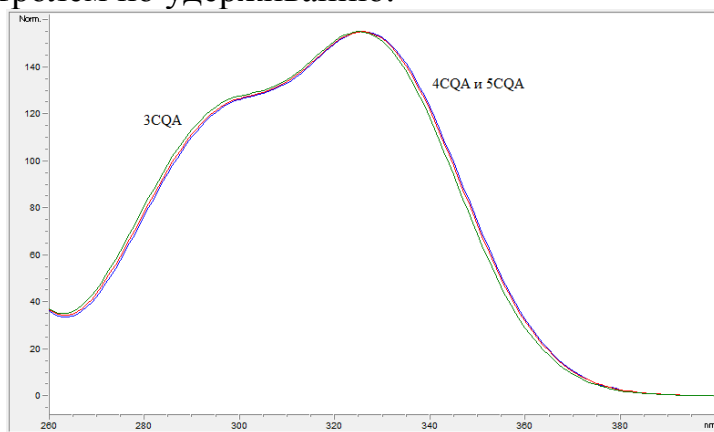


**Рис. 1.** Схема реакции этерификации хинной кислоты кофейной

По литературным данным хлорогеновая кислота рассматривается как регулятор ростовых процессов, как защитный фактор по отношению к некоторым микроорганизмам. Поскольку в радикале кофейной кислоты содержится пара *орто*-ОН-групп, она обладает антиоксидантным действием. Для любителей кофе этот напиток является основным поставщиком антиоксидантов; антиоксидантная активность яблок

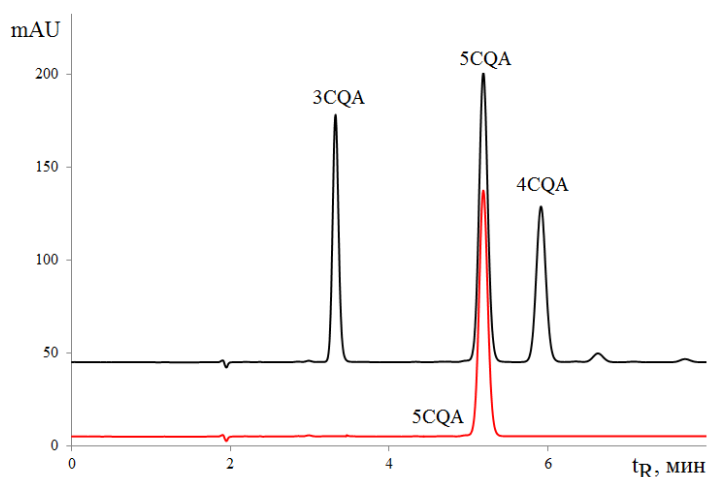
(по английской поговорке: an apple a day keeps doctor away!) примерно на половину связана с хлорогеновой кислотой.

Для определения хлорогеновых кислот удобно использовать высокоэффективную жидкостную хроматографию в обращенно-фазовом варианте. Для идентификации хлорогеновой кислоты можно воспользоваться характеристичным электронным спектром, рис.2, с контролем по удерживанию.



**Рис. 2.** УФ спектры 3-кофеилхинной (3-QCA), 4-кофеилхинной (4-QCA) и 5-кофеилхинной (5-QCA) кислот

Порядок элюирования трех изомерных хлорогеновых кислот кофе остается постоянным в широком диапазоне составов подвижных фаз, см. рис. 3.



**Рис. 3.** Разделение изомерных хлорогеновых кислоты в зеленом кофе и хроматограмма стандартного раствора 5CQA

Основная проблема при исследовании смесей биологически активных веществ — наличие стандартных образцов, которые далеко не всегда легко доступны. Но в нашей лаборатории акцент делается на получение экстрактов с требуемым компонентом или компонентами из доступных растительных материалов с простой частичной очисткой. На основании многочисленных исследований в нашей лаборатории установлено, что, например, удобным источником хлорогеновой кислоты является яблочный сок вне зависимости от сорта яблок, неохлорогеновая кислота может быть получена, например, из вишневого сока. Смесь трех



изомерных хлорогеновых кислот можно извлечь из зеленого кофе, который не везде доступен, но он может быть заменен на другой источник - мате парагвайский (известен как продукт для получения травяного чая). При этом по нашим данным даже в зеленом кофе не только суммарное содержание хлорогеновых кислот может различаться, но и их соотношение, что может быть использовано для установления фальсификации.

Тот экспериментальный факт, что порядок элюирования хлорогеновых кислот не изменяется на карте разделения во всем диапазоне «разумных» подвижных фаз является весьма любопытным. Дело в том, что в классической обращенной-фазовой хроматографии изомеры практически не разделяются. Но это относится к веществам, удерживаемым по распределительному механизму – т.е. при распределении их между объемом привитой фазы и объемом жидкой фазы в порах, относимой обычно к подвижной фазе. При адсорбционном механизме (к которому можно отнести и механизм гидрофобного выталкивания) или при поплавоном механизме различия могут возникнуть. Но имеется еще одна возможность для дифференциации удерживания изомеров, связанная с их конформационными различиями. Дело в том, что привитая октадецильная фаза лишь условно может быть сопоставлена с обычной жидкой углеводородной фазой, в которой форма и объем полости, которую должна занять молекула, не так принципиальны, - радикалы жестко прикреплены к поверхности сорбента и лишены такой свободы перемещения. Соответственно, между алкильными радикалами может быть свободное пространство, в которое лучше внедряются плоские узкие молекулы с небольшими поперечными сечениями.

Выбор между возможными причинами дифференциации удерживания изомерных хлорогенных кислот сложен и неоднозначен. Для дополнения опорной информации по этому вопросу в работе были определены термодинамические параметры сорбции. Наиболее благоприятное для внедрения в стационарную фазу расположение радикалов в молекуле 4CQA подтверждено наибольшим значением энтальпии переноса молекул из подвижной фазы на стационарную на трех исследованных стационарных фазах различных марок.

## ПРЯМОЙ ПАРОФАЗНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ И РАЗРАБОТКИ МЕТОДОВ СТАНДАРТИЗАЦИИ

Ермакова Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Сидорова А.В.

*Самарский национальный исследовательский университет  
им. академика С.П. Королева, Самара, onuchakla@mail.ru*

Лекарственные препараты на основе растительного сырья сочетают широту терапевтического действия и относительную безопасность. Определение качества и подлинности исходного растительного сырья и фитопрепаратов представляет собой сложную аналитическую задачу из-за их многокомпонентного состава. В связи с этим к данным объектам удобно применять подход, при котором их качество и подлинность определяют с использованием общего образа объекта. Последний подход согласуется с одной из тенденций развития современной аналитической химии – заменой покомпонентного анализа общим образом объекта [1].

Целью данной работы явилось установление возможности определения подлинности лекарственного растительного сырья (ЛРС) методом прямого парофазного газохроматографического анализа с использованием хроматографического профиля летучих компонентов.

Объектами исследования являлись два фармакопейных вида зверобоя: зверобой продырявленный (*Hypericum Perforatum L.*), выращенный в ботаническом саду г. Самара, а также промышленные образцы этого вида производства «Красногорсклексредства», «Иван-чай», «Здоровье» и зверобой четырехгранный (пятнистый) (*Hypericum quadrangulum L.*), выращенный в республике Марий Эл.

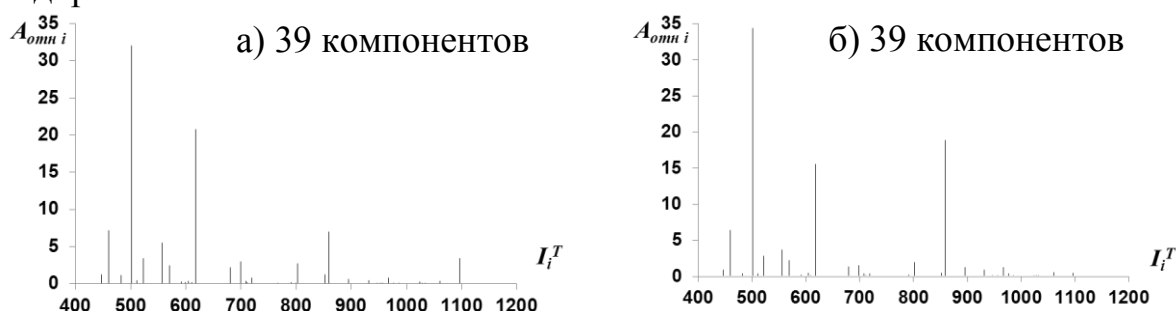
Для характеристики летучих компонентов в паровой фазе использовали газовые хроматографы с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детекторами. В первом случае (АРП-ГХ-ДИП) использовали газовый хроматограф «Кристалл-5000.2» (Йошкар-Ола, Россия) и кварцевую капиллярную колонку с малополярной дифенил-95%-диметилполисилоксановой стационарной фазой (Rtx-5, 30 м×0.32 мм,  $d_f = 0.25$  мкм, Restek, США). Газ-носитель – азот, объемная скорость на выходе из колонки 1 см<sup>3</sup>/мин. Избыточное давление на входе в колонку 35 кПа. Температуры испарителя 200 °С. Температура детектора 200 °С.

В методе АРП-ГХ-МС применяли газовый хроматограф Agilent 7890 GC (США), совмещенный с масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975 С. Эксперимент проводили с использованием капиллярной колонки HP-5ms (30 м×0.25 мкм  $d_f = 0.25$  мкм) с 5%-дифенил-95%-диметилполисилоксановой стационарной фазой. Газ-носитель – гелий, объемная скорость на выходе из колонки 1 см<sup>3</sup>/мин. Температура испарителя 270 °С, температура детектора 200 °С, температура

источника ионов 150 °С, температура квадруполя 230 °С, температура переходной камеры 280 °С. Деление потока 1:50. Диапазон сканирования: 45-500 а.е.м. При использовании указанных газовых хроматографов применяли одинаковый режим программирования температуры колонки: изотерма при температуре 40 °С в течение 2 минут, далее – линейное программирование температуры со скоростью 4 °С/мин до температуры 180 °С. Указанный режим согласуется с режимом, рекомендованным для получения воспроизводимых результатов ГХ анализа эфирных масел с использованием капиллярной колонки с неполярными и малополярными стационарными фазами [3]. В аналогичном режиме программирования температуры хроматографировали смесь *n*-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>. Результаты ГХ эксперимента обрабатывали с использованием программного обеспечения «Хроматэк-Аналитик 3.0» и «Agilent ChemStation».

На основании экспериментов, проведенных методом АРП-ГХ-ДИП для компонентов паровой фазы рассчитывали индексы удерживания Ван-ден-Доола и Кратса  $I_i^T$  при программировании температуры колонки [3] и их относительные площади пиков  $A_{\text{отн } i}$  (%) методом внутренней нормализации.

По результатам газохроматографического эксперимента установлено, что паровая фаза всех изученных образцов зверобоя содержит 39 летучих компонентов с индексами удерживания от 446 до 1096, меняется только их содержание. Летучие компоненты, содержание которых больше 1% во всех пробах названы нами основными компонентами, формирующими запах растения, таких летучих компонентов восемь, им соответствуют индексы удерживания 459 (ацетон), 501 (пропаналь), 522 (диметилсульфид), 556 (2-метилпропеналь-2), 617 (2-метил-3-бутен-2-ол), 696 (2-метилбутаналь), 860 (2-метилоктан) и 932 ( $\alpha$ -пинен). На рис. 1 представлены хроматографические профили двух исследованных образцов зверобоя продырявленного производства фармацевтических компаний «Иван чай» и «Здоровье».



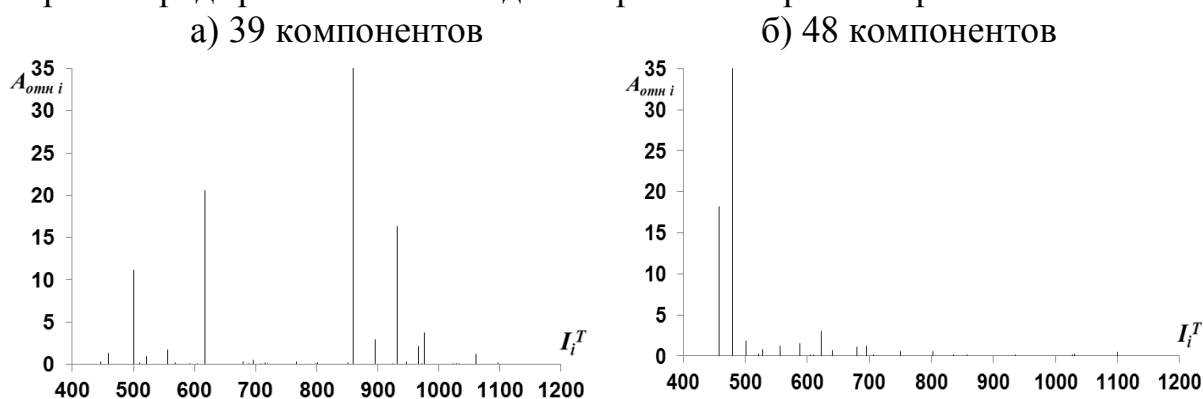
**Рис. 1.** Хроматографические профили летучих компонентов паровой фазы промышленных образцов зверобоя продырявленного производства а) «Иван чай»; б) «Здоровье».

Из рисунка видно, что хроматографические профили исследованных образцов имеют близкий вид, компонентный состав паровой фазы остается неизменным, а содержание летучих компонентов меняется. Сравнение двух

фармакопейных видов зверобоя также свидетельствует о сходстве их хроматографических спектров.

Тридцать шесть летучих компонентов зверобоя идентифицированы методом АРП-ГХ-МС. Установлено, что паровая фаза зверобоя преимущественно состоит из спиртов (этанол, изопропанол, пропанол) альдегидов (пропаналь, 2-метилпропаналь, бутаналь, 3-метилбутаналь, 2-метилбутаналь, гексаналь), терпенов ( $\alpha$ -туйен,  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, лимонен), углеводородов ( $n$ -октан, 3-метилнонан,  $n$ -ундекан).

При сравнении полученных хроматографических профилей зверобоя с профилями других растений видно, что профили имеют существенные отличия. На рис. 2 представлены профили летучих компонентов травы зверобоя продырявленного и плодов боярышника кроваво-красного.



**Рис. 2.** Хроматографические профили летучих компонентов ЛРС образцов а) зверобоя продырявленного; б) боярышника кроваво-красного.

При сравнении профилей ЛРС зверобоя и боярышника видно, что они имеют существенные отличия, как по числу летучих компонентов, так и по их содержанию.

Таким образом, независимо от места сбора ЛРС фармакопейных видов зверобоя компонентный состав паровой фазы остается неизменным. Полученные профили летучих компонентов растительного сырья зверобоя существенно отличаются от профилей ЛРС других растений. Полученные результаты могут быть использованы для определения качества и подлинности ЛРС, а также при стандартизации растительного сырья и препаратов на его основе.

*Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/БЧ в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.*

### Список литературы

1. Zolotov Yu.A. // Talanta. V. 85. №5. P. 2249-2250.
2. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск. Офсет. 2008. 969 с.
3. H. van den Dool, P. D. Kratz. // J. of Chromatography. 1963. V. 11, No. 4, pp. 463–471.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ МИКРОСИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ

Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Мышенцева Ю.Б.  
*Самарский национальный исследовательский университет  
им. академика С.П. Королева», Самара, Россия, pia@ssau.ru*

Развитие методов неинвазивной диагностики сдерживается несовершенством существующих методических приемов и средств анализа, которые не всегда в полной мере отражают специфику анализа микропримесей в сложной матрице. В первую очередь это относится к стандартным образцам состава, позволяющим проводить градуировку средств измерений в условиях, идентичных стадиям пробоподготовки. В связи с этим актуальной задачей является изучение потенциальной возможности применения сорбентов для изготовления микросистем, предназначенных для получения градуировочных газовых смесей и концентрирования из проб выдыхаемого воздуха микроколичеств ацетона, образующегося в результате окисления жиров, являющегося биомаркером диабета I и II типа.

Для решения поставленной задачи были разработаны хромато-десорбционные микросистемы (ХДМС), представляющие собой медицинские иглы с внутренним диаметром 0,5 мм, заполненные сорбентом. Разработана и оптимизирована методика изготовления ХДМС. Экспериментально исследована возможность применения в качестве насадки полимерных, модифицированных, неорганических и наноструктурированных сорбентов. Показано, что наиболее целесообразно применение поверхностно-слоистых сорбентов, модифицированных сорбционно-активными неорганическими солями. Установлено, что разработанные системы позволяют получать газовые смеси, содержащие нормируемое микроколичество ацетона в течение последовательных 6 циклов дискретной работы. При этом возобновляемый ресурс системы составил не менее 4 циклов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания на выполнение работ (проект №4.6875.2017/БЧ).*

## ИМИДАЗОЛЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОВАЛЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ КВАРЦЕВОГО КАПИЛЛЯРА ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАТЕХОЛАМИНОВ

Кравченко А.В.<sup>1</sup>, Колобова Е.А.<sup>1,2</sup>, Карцова Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, <sup>2</sup> ФГБУ «Всероссийский центр экстренной и радиационной медицины им. А.М. Никифорова» МЧС России, Санкт-Петербург  
*kravchenko161216@gmail.com*

Ионные жидкости (ИЖ) - соли с температурой плавления ниже 100 °С - нашли широкое применение в различных областях химии, в том числе в методах разделения и концентрирования. Возможность варьировать природу катиона и аниона в составе ИЖ позволяет контролировать свойства данных соединений. Особый интерес представляют имидазолевые ионные жидкости благодаря их способности обеспечивать в капиллярном электрофорезе (КЭ) хромофорный фон, формировать псевдостационарную фазу и взаимодействовать с аналитами с образованием водородных связей.

Добавление ИЖ в фоновый электролит приводит к формированию динамических покрытий, что сопровождается увеличением эффективности и селективности разделения основных аналитов. Несмотря на выявленные достоинства таких покрытий, имеются и ограничения: необходимость постоянного возобновления покрытия и невысокая воспроизводимость параметров миграции. Альтернативой динамическим являются ковалентные покрытия, характеризующиеся высокой воспроизводимостью результатов за счет генерации стабильного анодного электроосмотического потока (ЭОП).

Целью данного исследования явилось получение ковалентных покрытий на основе имидазолиевых ИЖ и выявление их аналитических возможностей при определении катехоламинов. Предложен способ создания ковалентных покрытий, включающий травление стенок кварцевого капилляра, силанизацию и функционализацию имидазолом и 1-бромбутаном.

Сочетание ковалентного покрытия и *on-line* концентрирования привело к снижению пределов обнаружения (ПО) катехоламинов. В условиях стэкинга с усилением поля ПО составили 0.10 – 0.15 мкг/мл. А образование бисля додецилсульфатом натрия и, как следствие, обращение ЭОП в условиях свипинга - позволило дополнительно реализовать режим электростэкинга и снизить пределы обнаружения до 1 - 2 нг/мл.

Установленные на модельных системах закономерности апробированы при анализе образцов мочи.

**РЕАЛИЗАЦИЯ ИДЕЙ М.М.СЕНЯВИНА В ОБЛАСТИ  
ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ  
МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Долгоносов А.М., Колотилина Н.К., Прудковский А.Г.  
*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
Российской академии наук, Москва*

Идеи проф. М.М.Сенявина на заре развития отечественной ионной хроматографии касались проблем унификации хроматографического анализа: управление ходом анализа должно производиться не обычным интуитивным путем, снижающим объективность анализа, а на основе результатов математического моделирования процессов ионообменного разделения. При этом сам метод должен быть достаточно информативен, чтобы был возможен выбор стратегии проведения анализа. Руководствуясь идеями Сенявина, изложенными в двух его главных публикациях по ионной хроматографии [1,2], авторы статьи провели комплекс исследований в области теории и практики ионной хроматографии, включающие в себя: высокоселективные и чувствительные способы определения микрокомпонентов, способы одновременного определения анионов и катионов, а также компьютерную программу, основанную на математическом моделировании ионной хроматографии высокого уровня. Продемонстрирована возможность применения новых способов для осуществления вещественного анализа сложных природных объектов. В частности, подробно рассмотрен пример определения различных форм серы и других ионов в конденсатах фумарольных газов.

**Список литературы**

1. Сенявин М.М., Веницианов Е.В., Долгоносов А.М., Расчет процесса разделения смесей методом ионной хроматографии // Журн. аналит. химии, 1987. Т.42, №1.С.82-88.
2. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография // М. Наука. 1993. 222 с.

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ИНТЕГРАЛЬНО-СОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ЗАЛПОВЫХ СБРОСОВ

Звезденкова Г.А., Веницианов Е.В.  
*ФГБУН Институт водных проблем РАН, г. Москва,*  
*eugeny.venitsianov@gmail.com*

В развитие изложенного ранее интегрально-сорбционного метода непрерывного контроля природных и сточных вод предложен упрощенный метод контроля залповых (кратковременных) сбросов загрязняющих веществ, который может быть реализован как для природных, так и сточных вод. Этот метод позволяет определить основные характеристики залпового сброса: время и массу сброса. Метод расчета достаточно прост и может использоваться в условиях заводских и иных химико-аналитических лабораторий без привлечения сложных математических моделей. Приведены иллюстрации использования метода

Контроль за состоянием водных объектов РФ осуществляется сетью гидрохимических наблюдений, состоящей из 1928 пунктов, расположенных на 1363 водных объектах, данные которых обрабатываются центральной и региональными лабораториями. Наблюдения по обязательной программе на водотоках осуществляют, как правило, 7 раз в год в основные фазы водного режима. Очевидно, что при такой частоте наблюдений контроль кратковременных сбросов практически невозможен.

Требование непрерывности к системе контроля промышленных стоков в настоящее время не предъявляется. Меры контроля не позволяют с необходимой достоверностью выявлять сбросы загрязняющих веществ, осуществленные в кратковременном режиме или диффузными источниками, даже если они приводят к уровням загрязнения вод, далеко выходящим за рамки допустимых норм. Отсутствие соответствующих форм контроля для выявления неконтролируемых сбросов загрязняющих веществ составляет одну из причин широкого их распространения и высокого уровня скрытности такого рода правонарушений.

Отсюда вытекает целесообразность разработки и научного обоснования экономичных и простых в использовании систем непрерывного контроля качества вод, позволяющих надежно устанавливать:

- факты превышения концентраций нормируемых компонентов вследствие диффузного стока и «залповых» сбросов;
- время начала таких сбросов и их продолжительность;
- концентрации и массу сброшенных загрязняющих веществ в определенных точках акватории (местах поступления неконтролируемых стоков и сброса сточных вод в водный объект).



Одним из способов непрерывного контроля состава сточных вод является интегрально-сорбционный метод [1]. В настоящее время продолжаются исследования по поиску наиболее эффективной реализации этого метода, а именно по выбору сорбента, конструкции, анализу сорбированных загрязняющих веществ, обоснованию методов расчета требуемых характеристик залповых сбросов и др.

В настоящей работе рассмотрен метод расчета времени и массы сброса при залповом сбросе загрязняющих веществ на примере тяжелых металлов.

Принципиально решение проблемы непрерывного контроля качества природных и сточных вод с гарантированным выявлением всех существенных изменений состава анализируемого объекта, в частности, фактов сверхнорматвных сбросов загрязненных стоков, вполне может быть обеспечено известными средствами современной аналитической химии. Для этого используются следующие способы:

а) **организация круглосуточного пробоотбора** (ручного или автоматического) **с последующим анализом в лаборатории (способ off line)**. Рациональный выбор оборудования и режима его эксплуатации, аналитических методик, включая методы пробоподготовки, может обеспечить требуемый уровень метрологических характеристик анализа. Однако организация круглосуточного пробоотбора весьма дорогостояща и в настоящее время не признана целесообразной;

б) **использование в непрерывном круглосуточном режиме современного высокочувствительного автоматического аналитического оборудования, например, проточно-инжекционных систем (способ on line)**.

Во многих случаях чувствительность определения вполне достаточна для выполнения задач контроля загрязнений природных вод (в концентрациях, соизмеримых с ПДК или выше). Однако примеры осуществления такими методами контроля состава вод природных объектов ограничены и носят научно-исследовательский, а не практический, характер.

в) **использование датчиков, не требующих пробоотбора, установленных непосредственно в контролируемом объекте (способ in line)**. Разработка высокочувствительных и точных химических сенсоров является в настоящее время одной из приоритетных задач аналитической химии и аналитического приборостроения. Использование сенсоров в химическом и бактериологическом контроле природных вод в настоящее время рассматривается, скорее, как вопрос будущего, что обусловлено как техническими, так и экономическими факторами. Таким образом, для организации массового непрерывного контроля состава природных и сточных вод требуется создание достаточно дешевого, легко доступного устройства, позволяющего с «экспертной» достоверностью установить

время и мощность сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ в природные водоемы.

### **Контроль качества природных и сточных вод с применением сорбционных накопителей.**

Применение сорбционных методов для концентрирования нормируемых микрокомпонентов, в частности, цветных и тяжелых металлов достаточно широко используется в аналитической химии природных вод. Предложены подходы, предусматривающие создание сорбционных накопительных устройств. Такое устройство представляет собой колонку с сорбционной загрузкой, которую помещают непосредственно в поток контролируемой воды (сточной или природной) с известной скоростью. Чтобы установить факты сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ за весь контролируемый период необходимо определить суммарное содержание нормируемого  $i$ -го компонента во всей отработанной загрузке  $M_i$ . Тогда среднее за контрольный период ( $t_c$ ) содержание этого компонента в контролируемом водном объекте равно значению:

$$C_i = M_i/V, \quad (1)$$

где  $V$  – точный объем прошедшего через колонку раствора за время  $t_c$ .

Впервые была выполнена работа для использования интегрально-сорбционного метода непрерывного контроля для восстановления зависимости от времени состава раствора, поступающего в сорбционную колонку. Описаны результаты лабораторных экспериментов, в которых через сорбционную колонку, состоящую из нескольких последовательно расположенных секций, в течение 40-100 часов пропускали модельный раствор сточной воды. Если сорбционный слой в виде колонки поместить в поток контролируемой воды, то через некоторый промежуток времени (к моменту  $\tau_i$ ) в колонке сформируется распределение макрокомпонентов по слою. При этом точки фронта каждого из компонентов будут перемещаться вдоль слоя ионита со скоростью, определяемой равновесными и кинетическими характеристиками сорбционного процесса. Если в какой-то момент  $\tau_x$  работы колонки в поступающей на ее вход воде появляется микрокомпонент  $E$  – загрязняющее вещество в концентрациях, значительно меньших, чем концентрации макрокомпонентов А, В, D а затем компонент  $E$  перестает поступать, то в слое колонки формируется его концентрационный профиль в виде полосы (зоны, пика), который будет перемещаться в соответствии с закономерностями хроматографического поведения микрокомпонентов в слое сорбента.

Скорость продвижения по колонке точек концентрационного профиля обратно пропорционально коэффициенту распределения  $\Gamma$  :

$$\frac{v}{\varepsilon + \Gamma} = Q|_{c=Const}, \quad (2)$$

где  $Q$  – скорость переноса концентрационного пика (см/с);  $\varepsilon$  – порозность слоя сорбента;  $v$  – линейная скорость раствора (см/с).

По окончании работы колонки слой сорбента делится на порции, значительно меньшие по объему, чем объем всего слоя (в 10-15 раз). Далее проводится химический анализ состава каждого слоя сорбционной загрузки. Зная характеристики раствора и используемого ионообменника, т.е. величину коэффициента распределения, а также определив по данным анализа расстояние  $L$ , пройденное концентрационной зоной  $E$  контролируемого микрокомпонента, можно рассчитать момент его поступления на вход колонки и, тем самым, время сброса соответствующего загрязняющего вещества в водоем ( $t = L/Q$ ). Колонка используется в качестве накопительного и «запоминающего» устройства, позволяющего по геометрическому распределению концентраций контролируемых компонентов в колонке на определенный момент времени, восстановить изменение от времени концентраций этих компонентов в растворе, поступавшем в колонку,  $c(t)|_{L=0}$ . Соответственно, по площади сформировавшегося в слое пика того или иного микрокомпонента, можно определить его количество.

Достоинствами рассматриваемого способа являются простота и доступность самого сорбционного устройства, легкость организации процесса, поскольку вместо многократного пробоотбора необходимо будет один раз в сутки или еще реже осуществлять замену отработанного накопителя. Такой контроль можно осуществлять автономно, независимо от потенциального нарушителя, с получением достаточно достоверной информации как в отношении количества и состава сверхнормативных сбросов, так и времени их осуществления.

Следует отметить еще одно преимущество интегрально-сорбционных методов контроля, так как сорбционный накопитель по своей природе уже является концентратором контролируемых загрязняющих веществ.

Таким образом, способ контроля динамики загрязнения природных и сточных вод с использованием сорбционных накопителей представляется достаточно перспективным с практической точки зрения, из чего вытекает целесообразность его более детальной разработки и дальнейшей практической реализации.

#### **Хроматографическое приближение интегрально-сорбционного метода**

Для случаев, когда взаимное влияние компонентов незначительно и к которым относятся задачи сорбции относительно малых количеств загрязняющих веществ, допустимо пользоваться так называемым «хроматографическим приближением».

В этом случае можно воспользоваться набором решений прямых задач для ряда исходных параметров. Из сравнения экспериментальных результатов с наиболее близкими расчетными можно оценить искомые исходные параметры.

Проблема решения обратной задачи – восстановления граничных условий по распределению концентрационных профилей в сорбционной колонне становится актуальной в случаях, когда форма пика – более сложная и ее нельзя представить в виде хроматографического пика

### Список литературы

1. Аюкаев Р.И., Катанова Э.А., Веницианов Е.В. Способ интегрально – сорбционного определения содержания тяжелых металлов. Патент на изобретение. МПК G01 № 30/00, G 01 № 31/10 от 15.06.94.

## 65

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕИОНИЗАЦИИ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ СОРБЦИИ НА АЭРОГЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Тихонов Н.А.

*МГУ им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, niktandr@yandex.ru*

В последние десятилетия активно изучаются методы деионизации растворов с помощью сорбции на аэрогельных электродах (nano-structured carbon aerogels). В таких процессах, благодаря большой поверхности пор в электродах и приложенному к ним напряжению, имеет место существенное увеличение отбора ионов из раствора, по сравнению с обычной сорбцией. Имеется много экспериментальных исследований этого метода, их литературный обзор можно найти, например, в [1].

Качественное объяснение механизма процесса базируется на представлении о том, что на поверхности пор при наличии напряжения создается двойной электрический слой [2], при формировании которого происходит отбор ионов из раствора. При этом количественные характеристики этого слоя в опубликованных работах базируются на линейных уравнениях, справедливых при малых напряжениях и в равновесных условиях. Для напряжений, при которых рассматриваемый метод деионизации растворов эффективен, эти приближения не справедливы. Поэтому представляются необходимым исследовать рассматриваемый процесс более полно на основе математического моделирования, которое способно давать количественный результат.

#### *Модель процесса.*

Пусть имеется плоский конденсатор, состоящий из металлических пластин длины  $Lz$ . На пластины нанесены слои электропроводящего пористого вещества толщины  $H$ . Будем называть его сорбентом. Между слоями расстояние  $L$ . Это пространство будем называть «каналом». Будем считать  $Lz$  порядка нескольких см.,  $L$  – нескольких мм.,  $H$  - долей

мм. По каналу происходит перенос электролита. В начальный момент сорбент заполнен электролитом концентрации  $C_0$ . Такая же концентрация поддерживается на входе в канал ( $z=0$ ). Будем считать  $C_0$  величиной порядка долей моль/литр. (Концентрации везде указываются в моль/литр). Считаем коэффициенты диффузии одинаковым для ионов разного знака.

В модельном рассмотрении будем поры представлять в виде тонких цилиндров радиуса  $R_0$  длины  $H$ , расположенных перпендикулярно пластинам. Ориентируясь на описание опытов в работе [3] считаем  $R_0 \approx 0.04$  мк.

Пусть в начальный момент, при  $t=0$  разность потенциалов между обкладками конденсатора равна 0, а затем на время  $0 < t < T$  ключ замыкается и разность потенциалов равна  $\Phi$ . Считаем  $\Phi \approx 1.2$  вольта - меньше напряжения, при котором начинается гидролиз воды.

После подачи напряжения ионы разных знаков притягиваются к заряженным слоям сорбента на поверхность, включая поверхность пор. Вблизи поверхности накапливается вещество в виде гидратированных ионов и происходит деионизация раствора в канале.

Пусть  $C_{\pm}$  обозначают локальные концентрации ионов, а  $\varphi$  локальное значение потенциала в растворе. Считаем электропроводимость сорбента достаточно высокой и учитываем малую толщину его слоя  $H$  по сравнению с  $L$ . При этом время перераспределения зарядов по скелету сорбента много меньше характерного времени диффузии и переноса раствора по каналу. Поэтому считаем потенциал во всех точках скелета сорбента равным потенциалу пластины конденсатора, на которую он нанесен.

Обозначим  $\frac{\varphi q}{kT}$  как  $u$ ,  $\frac{\Phi q}{2kT}$  как  $u_0$ . ( $u_0 \approx 23$ ). Получаем систему уравнений:

$$\frac{\partial C_{\pm}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{\pm}}{\partial z} = -\text{div} j_{\pm} \quad - \text{уравнение переноса в области } 0 < x < L. \quad (1)$$

$$j_{\pm} = -D(\nabla C_{\pm} \pm C_{\pm} \nabla u) \quad - \text{уравнение Нерста - Планка.} \quad (2)$$

$$\Delta u = \lambda (C_+ e^{-u} - C_- e^{+u}) \quad - \text{уравнения Пуассона и Больцмана,} \quad (3)$$

$$\text{где } \lambda = \frac{4\pi q^2 N}{kT\epsilon} \approx 2.6 \cdot 10^6 \frac{\text{лмтр}}{\text{моль} \cdot \text{мк}^2}$$

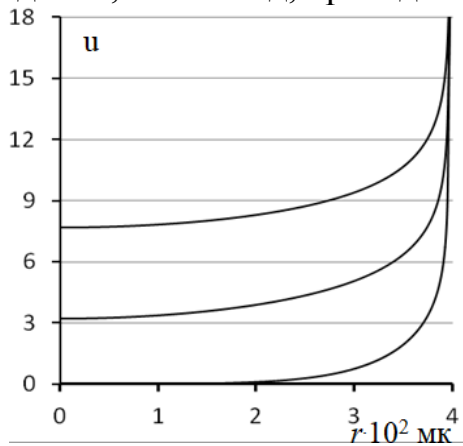
$$u|_{\Sigma} = \begin{cases} \pm u_0 & \text{при } 0 < t < T \\ 0 & \text{при } t < 0, t > T \end{cases} \quad - \text{условия на поверхности } \Sigma \text{ сорбента} \quad (4)$$

$$\text{Начальные и граничные условия.} \quad (5)$$

Приведенные соотношения образуют полную математическую модель процесса. Обозначим их как модель (I).

Модель имеет достаточно простой вид, но численный расчет с ее помощью связан с трудностями. Они определяются тем, что в узком слое вблизи поверхности сорбента  $\lambda(e^u - e^{-u})$  меняется на много порядков.

Распределение  $u(r)$ , где  $r$  расстояние от продольной оси поры до точки наблюдения, имеет вид, приведенный на рис.1.

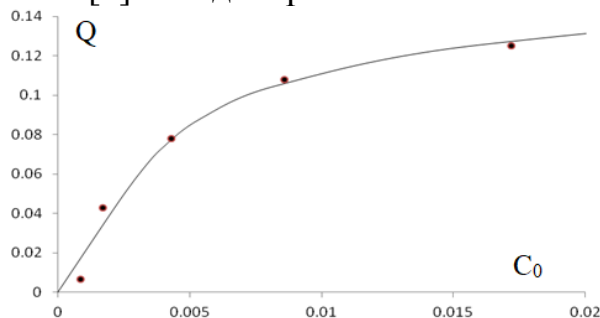


**Рис. 1.** Распределение потенциала по сечению поры. Кривые (сверху вниз) соответствуют  $\bar{C}=0.15$ ; 0.3 и 0.6, где  $\bar{C}$  - среднее значение концентрации в рассматриваемом сечении.

В центре поры  $C$  примерно в  $e^{u^{(0)}}$  больше, чем равновесная концентрация в канале. Обратим внимание на то, что при малых значениях  $C$  «затягивание» ионов из канала происходит не только к стенкам пор, но и во все их пространство. При этом весь объем пор «сорбирует» целевой компонент. В этом случае недостаточно ограничиться представлением о процессе, как о формировании двойного слоя у поверхности пор. Пусть сечение поры имеет площадь  $S$ . Для примера, выберем центральную часть сечения поры с площадью  $0.75 \cdot S$ . Тогда, при  $\bar{C}=0.01$ , по нашим расчетам, примерно 20% ионов находятся в указанной центральной части, а при  $\bar{C}=0.001$  уже 60%.

#### *Результаты моделирования.*

Приведем результаты некоторых расчетов, выполненных с помощью модели (I). На рис.2 приведено сопоставление результатов опытного измерения [3] и моделирования.

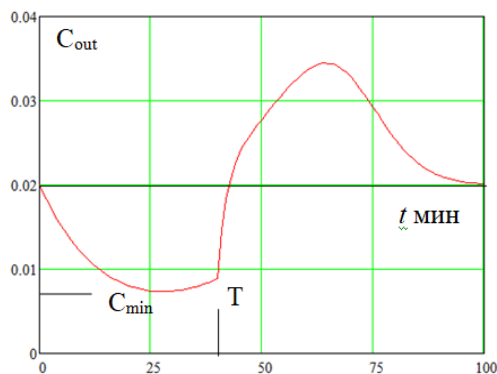


**Рис. 2.** Зависимость средней концентрации  $Q$  сорбированного в аэрогеле компонента в зависимости от начальной концентрации раствора  $C_0$ . Маркеры – результаты опытного измерения [3], кривая - результаты моделирования.

На рис. 3 приведена выходная кривая  $C_{out}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L C(Lz, x, t) dx$  при включении и выключении напряжения на конденсаторе. Эта кривая

рассчитана нами при значениях параметров:  $C_0=0.2$  моль/литр,  $Lz = 60$  мм,  $L = 5$  мм,  $v = 2$  мм/мин,  $R_0=0.04$  мкм,  $H = 0.1$  мм,  $D = 2.5 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>/сек,  $\Phi = 1.2$  вольт.

Моделирование показывает, что процесса эффективен для деионизации растворов небольших (порядка 0.01-0.1 моль/литр) концентраций. При этом важно, чтобы сорбент имел поры малого размера (порядка 100 нм) и достаточно высокую электропроводность.



**Рис. 3.** Выходная кривая, полученная при моделировании.

### Список литературы

1. Oren Y. (a review), *Desalination*, 2008, v. 228, p.p.10-29.
2. Demirer O.N., Naylor R.M., Rios Perez C.A., [et al.], *Desalination*, 2013, v. 314, p.p. 130-138.
3. D. Marmanis, A.Christoforidis, K.Ouzounis, K. Dermentzis // *Global NEST Journal*, 2014, v.16, p.p. 609-615.

## 66

### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В СОРБЕНТЕ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ

Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
Российской академии наук, Москва*

#### Аннотация

Доклад посвящен результатам численных экспериментов по распределению сорбированного компонента на поверхности адсорбента в зависимости от равновесных характеристик в различных системах. Сорбционные процессы могут характеризоваться изотермами равновесия с постоянными или переменными коэффициентами, что может влиять не только на количество сорбированного компонента в данных условиях, но и на геометрию его распределения в фазе сорбента. В идеальном случае, например, при изотерме Ленгмюра, когда энергия взаимодействия сорбат - сорбент не изменяется по ходу заполнения

поверхности последнего, и можно пренебречь влиянием взаимодействия частиц (атомов, молекул или ионов) сорбированного компонента друг с другом, мы имеем дело со статистически равновероятным распределением этих частиц на поверхности адсорбента. Численные эксперименты, в которых для наглядности частицы окрашены в контрастный по сравнению с поверхностью цвет, показывают множество разных «фигур», характеризующихся одинаковой свободной энергией адсорбции. На этих фигурах, можно видеть и группы компонентов и одиночные частицы.

Для наиболее часто встречающегося случая с уменьшающимся по мере заполнения поверхности коэффициентом равновесия (такой сорбционный процесс можно назвать антикооперативным) получаемые в расчетах фигуры распределения отличаются тем, что частицы компонента на поверхности «держатся» как можно дальше друг от друга.

В кооперативном процессе, когда коэффициент равновесия растет по мере заполнения поверхности адсорбента, образуются фигуры поверхностей, на которых видны отдельные «кусты (грибницы)» множеств частиц, располагающихся в непосредственной близости друг от друга.

Простейшая модель может быть представлена следующим образом: пусть концентрация сорбируемого вещества в слое равна  $q_0$ , и с некоторой вероятностью  $K_0$  сорбируется на поверхности зерна сорбента:

$$C + D \Leftrightarrow q_0; K_0 = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \frac{q_0}{CD} \quad (1)$$

где  $C$  - концентрация вещества в жидкой фазе,  $D$  - концентрация свободных посадочных мест - «дырок» на сорбенте. Каждое посадочное место на сорбенте по предположению имеет шесть соседних посадочных мест, на которые тоже может сесть сорбируемое вещество, причём с некоторой иной вероятностью  $K_1$ , не обязательно совпадающей с  $K_0$ :

$$C + q_0 \Leftrightarrow q_{01}; K_1 = K_0 e^{-\frac{\delta_1}{RT}} = \frac{q_{01}}{q_0 \cdot C}; q_{01} = K_1 C q_0 = K_0 K_1 C^2 D \quad (2)$$

Аналогично, можно предположить, что тройка соседей управляется вероятностью  $K_2$ :

$$C + q_{01} \Leftrightarrow q_{02}; K_2 = K_1 e^{-\frac{\delta_2}{RT}} = \frac{q_{02}}{C \cdot q_{01}}; q_{02} = K_2 K_1 K_0 D C^3 \quad (3)$$

Продолжая рассмотрение процесса сорбции, в конечном счёте, получим уравнение, описывающее распределение различных видов адсорбата на поверхности зерна сорбента:

$$D + K_0 D C + K_1 K_0 D C^2 + K_2 K_1 K_0 D C^3 + K_3 K_2 K_1 K_0 D C^4 + K_4 K_3 K_2 K_1 K_0 D C^5 + K_5 K_4 K_3 K_2 K_1 K_0 D C^6 + K_6 K_5 K_4 K_3 K_2 K_1 K_0 D C^7 = 1 \quad (4)$$

Предполагая равенство отношений констант обмена:

$$\frac{K_1}{K_0} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{K_3}{K_2} = \frac{K_4}{K_3} = \frac{K_5}{K_4} = \frac{K_6}{K_5} = \alpha, \quad (5)$$



уравнение (4) можно переписать в виде:

$$D(1 + K_0C + \alpha K_0^2C^2 + \alpha^2 K_0^3C^3 + \alpha^3 K_0^4C^4 + \alpha^4 K_0^5C^5 + \alpha^5 K_0^6C^6 + \alpha^6 K_0^7C^7) = 1 \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно найти концентрацию свободных мест  $D$  на поверхности сорбента, а затем и концентрацию всех остальных конфигураций на поверхности сорбента:

$$\begin{aligned} q_0 &= DK_0C; q_1 = D\alpha K_0^2C^2; q_2 = D\alpha^2 K_0^3C^3; q_3 = D\alpha^3 K_0^4C^4; \\ q_4 &= D\alpha^4 K_0^5C^5; q_5 = D\alpha^5 K_0^6C^6; q_6 = D\alpha^6 K_0^7C^7 \end{aligned} \quad (7)$$

Величина коэффициента  $\alpha$  может быть как больше, так и меньше единицы. В первом случае частицы адсорбата стремятся к уже адсорбированным частицам, во втором случае, наоборот, стремятся не стать соседями.

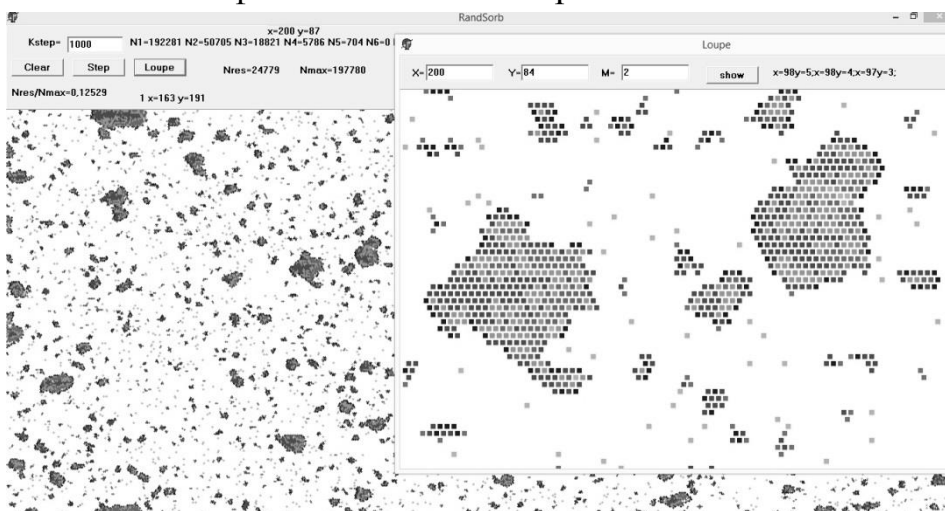
При расчёте энергии взаимодействия следует учесть, что энергия сорбции соседних молекул адсорбата «усредняется», так что при расчётах формула (4) может быть уточнена.

Результаты моделирования для случая  $\alpha = 3$  представлены на рис. 1, а для  $\alpha = \frac{1}{3}$  - на рис. 2. Остальные параметры счёта – одинаковы:

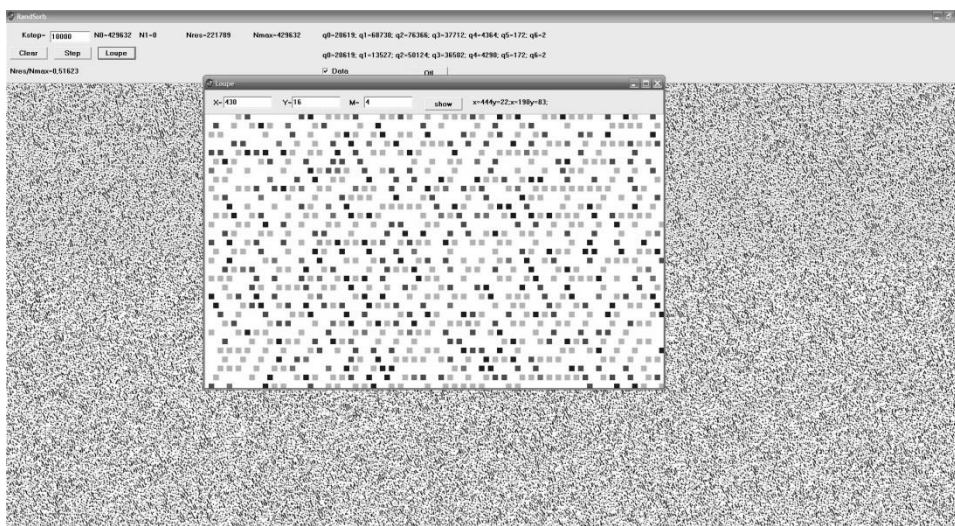
$\frac{C}{N_{\max}} = 0.1$ ;  $K_0 = 10$ ; где  $N_{\max}$  – максимальное число посадочных мест на сорбенте при данном моделировании.

Замечание: при расчёте энергии взаимодействия следует учесть, что энергия сорбции соседних молекул адсорбата «усредняется», так что при расчётах формула (4) может быть уточнена.

Проведенные исследования могут быть интересны не только для визуализации отклонения процессов сорбции от идеальных, но и для получения катализаторов, а также для интерпретации процессов образования новых фаз в системах с неорганическими ионообменниками.



**Рис. 1.** Распределение молекул адсорбата на плоскости при  $\alpha = 3$ , в правой половине рисунка показана часть того же рисунка под лупой.



**Рис. 2.** Распределение молекул адсорбата на плоскости при  $\alpha = 1/3$ , в середине в прямоугольнике показана часть той же плоскости под лупой.

67

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОРБЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

<sup>1,2</sup>Свешникова Д.А., <sup>3</sup>Хамизов Р.Х.

<sup>1</sup>Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
Махачкала, jannet49@yandex.ru

<sup>2</sup>Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского  
научного центра РАН, Махачкала

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,  
Москва

Применению сорбентов из углеродных материалов (УМ), наиболее распространенными из которых являются активированные угли (АУ), в сорбционных технологиях посвящены многочисленные обзоры и монографии. Наиболее изученной является адсорбция ионов тяжелых и редкоземельных металлов, в меньшей степени – щелочноземельных, и совсем незначительное количество работ посвящено сорбции ионов щелочных металлов. Недостаточно изучена электросорбция различных ионов, вместе с тем высокая электропроводность активированных углей позволяет ввести в качестве фактора, увеличивающего их сорбционную емкость и селективность, электрический потенциал.

Настоящая работа посвящена некоторым физико-химическим аспектам адсорбции различных ионов на неполяризованных и поляризованных АУ. В качестве сорбентов были использованы активированный уголь каменноугольного происхождения (КМ-2), а также угли, полученные химическим модифицированием активированного угля

KM-2 азотной (ОKM-2) и фосфорной (ФKM-2) кислотами. Равновесие и кинетика адсорбции и электросорбции катионов щелочных ( $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) и щелочноземельных ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) металлов изучены в статических условиях.

В таблице представлены результаты обработки экспериментальных данных равновесия адсорбции по уравнениям изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра и Темкина. Из данной таблицы видно, что равновесие адсорбции исследуемых ионов на всех изученных АУ удовлетворительно описывается уравнением Фрейндлиха, сорбционное равновесие более половины исследуемых систем описывается уравнением изотермы Ленгмюра, и больше двух третей систем подчиняется уравнению Темкина.

**Таблица.** Константы уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина для ионов щелочных и щелочноземельных металлов на исследуемых АУ при различных условиях сорбции (бп – без поляризации, кат. – катодная поляризация, ан. – анодная поляризация) температура 25 °С

| Уголь | Ион       | Усл сор | По Фрейндлиху |        |       | По Ленгмюру            |                       |       | По Темкину |       | $q_{\infty}$ (экс), мг/г. |
|-------|-----------|---------|---------------|--------|-------|------------------------|-----------------------|-------|------------|-------|---------------------------|
|       |           |         | n             | lgK    | $R^2$ | $q_{\infty}$ теор мг/г | $A \cdot 10^3$ , л/мг | $R^2$ | f          | $R^2$ |                           |
| KM-2  | $Rb^+$    | бп      | 1.38          | -2.349 | 0.915 | 3.42                   | 1.64                  | 0.962 | 106.0      | 0.965 | 2.20                      |
| ОKM-2 | -“-       | -“-     | 0.92          | -2.676 | 0.998 | -                      | -                     | -     | -          | -     | 4.10                      |
| ФKM-2 | -“-       | -“-     | 0.97          | -2.359 | 0.979 | -                      | -                     | -     | -          | -     | 5.00                      |
| KM-2  | $Cs^+$    | -“-     | 0.38          | -2.079 | 0.998 | -                      | -                     | -     | -          | -     | 3.10                      |
| ОKM-2 | -“-       | -“-     | 0.99          | -2.234 | 0.997 | -                      | -                     | -     | -          | -     | 5.50                      |
| ФKM-2 | -“-       | -“-     | 0.82          | -1.987 | 0.994 | -                      | -                     | -     | -          | -     | 3.80                      |
| KM-2  | $Ca^{2+}$ | -“-     | 1.68          | -2.792 | 0.958 | 15.75                  | 1.00                  | 0.998 | 5.4        | 0.992 | 11.50                     |
| KM-2  | $Sr^{2+}$ | -“-     | 1.37          | -2.944 | 0.971 | 11.52                  | 0.60                  | 0.982 | 18.4       | 0.977 | 6.80                      |
| KM-2  | $Rb^+$    | кат     | 1.13          | -2.554 | 0.997 | -                      | -                     | -     | 55.3       | 0.928 | 4.00                      |
| ОKM-2 | -“-       | -“-     | 1.71          | -2.926 | 0.985 | 10.98                  | 1.98                  | 0.986 | 34.4       | 0.964 | 8.15                      |
| ФKM-2 | -“-       | -“-     | 0.87          | -1.885 | 0.976 | -                      | -                     | -     | 25.2       | 0.922 | 8.00                      |
| KM-2  | $Cs^+$    | -“-     | 1.57          | -2.485 | 0.992 | 22.78                  | 3.00                  | 0.983 | 35.8       | 0.967 | 15.60                     |
| ОKM-2 | -“-       | -“-     | 1.43          | -2.514 | 0.973 | 17.45                  | 1.83                  | 0.988 | 35.6       | 0.982 | 10.80                     |
| ФKM-2 | -“-       | -“-     | 2.46          | -3.072 | 0.985 | 14.53                  | 8.70                  | 0.995 | 31.7       | 0.997 | 12.85                     |
| KM-2  | $Ca^{2+}$ | -“-     | 1.94          | -2.586 | 0.874 | 27.02                  | 1.80                  | 0.994 | 2.9        | 0.989 | 23.00                     |
| KM-2  | $Sr^{2+}$ | -“-     | 1.29          | -2.487 | 0.890 | -                      | -                     | -     | 4.9        | 0.979 | 30.00                     |
| KM-2  | $Rb^+$    | ан.     | 1.81          | -2.977 | 0.997 | 10.57                  | 2.31                  | 0.966 | 39.7       | 0.963 | 7.65                      |
| ОKM-2 | -“-       | -“-     | 1.22          | -2.367 | 0.998 | 22.17                  | 0.58                  | 0.977 | 28.8       | 0.932 | 9.60                      |
| ФKM-2 | -“-       | -“-     | 2.29          | -3.232 | 0.988 | 8.31                   | 4.30                  | 0.966 | 51.6       | 0.958 | 6.80                      |
| KM-2  | $Cs^+$    | -“-     | 1.38          | -2.678 | 0.979 | 12.05                  | 1.50                  | 0.979 | 53.6       | 0.984 | 6.70                      |
| ОKM-2 | -“-       | -“-     | 1.04          | -2.197 | 0.992 | -                      | -                     | -     | 44.2       | 0.984 | 9.10                      |
| ФKM-2 | -“-       | -“-     | 2.93          | -3.672 | 0.943 | 7.99                   | 2.20                  | 0.901 | 88.2       | 0.866 | 7.10                      |
| KM-2  | $Ca^{2+}$ | -“-     | 1.75          | -2.819 | 0.896 | 16.34                  | 1.08                  | 0.980 | 5.3        | 0.995 | 13.20                     |
| KM-2  | $Sr^{2+}$ | -“-     | 1.84          | -2.570 | 0.919 | -                      | -                     | -     | 6.3        | 0.951 | 20.20                     |

Обработка результатов кинетических исследований по уравнениям диффузионной кинетики свидетельствует о смешанном диффузионном механизме адсорбции.

В связи со сложностью количественного описания смешанно-диффузионных процессов с помощью простых моделей, экспериментальные данные по кинетике сорбции были проанализированы с использованием феноменологических моделей, имитирующих процессы массопереноса с помощью формальных уравнений для химической кинетики. Такой подход чаще всего предусматривает использование моделей псевдопервого и псевдвторого порядков.

Обработка по этим моделям экспериментальных результатов показала, что модель псевдвторого порядка лучше описывает кинетику сорбции исследуемых ионов на неполяризованных и поляризованных сорбентах. Обычно большинством исследователей при хорошем совпадении экспериментальных данных с уравнением псевдо-второго порядка делается вывод о лимитирующем вкладе химических реакций в процесс адсорбции. Такой вывод в каких-то конкретных случаях не может быть исключен. Вместе с тем, при изучении кинетики сорбционных процессов в ограниченном объеме (так называемые batch эксперименты), когда в ходе массопереноса существенным образом меняется концентрация сорбируемого компонента в растворе, диффузионные процессы могут подчиняться уравнениям, выведенным для описания кинетики химических реакций. Теоретическое исследование кинетики сорбции в ограниченном объеме показало, что нелинейные кинетические уравнения с непостоянными граничными условиями сводятся к общему виду разностных уравнений первого и второго порядков, и при игнорировании этих условий существует возможность некорректного описания диффузионных процессов. Рассмотрены два случая: с линейной и нелинейной изотермами равновесия. Показано, что в случае линейной изотермы равновесия для кинетики сорбции в ограниченном объеме сохраняется математическая форма уравнения псевдопервого порядка. В случае, когда изотерма равновесия является нелинейной, кинетическое уравнение сводится к уравнению псевдвторого порядка со значениями модельных констант, являющимися сложными функциями ряда параметров.

Модель псевдвторого порядка является весьма привлекательной и вследствие того, что любая кинетическая кривая, построенная в координатах  $t/q_t - t$  так, что ее равновесная часть занимает существенную долю от времени, отложенного на оси абсцисс, с хорошим коэффициентом корреляции будет описываться линейной формой уравнения псевдо-второго

порядка:  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$ , где:  $q_t$  и  $q_\infty$  - соответственно, усредненная текущая

и равновесная концентрации в сорбенте,  $k_2$  – константа скорости псевдо-второго порядка. Это может быть объяснено тем, что при больших значениях  $t$   $q_t \approx q_\infty$  из чего следует:  $t/q_t \approx t/q_\infty$ . Вместе с тем, несмотря на высокие коэффициенты корреляции, строго линейной зависимость  $t/q_t - t$  назвать нельзя. Отклонения от линейности наблюдаются, главным образом, на начальном этапе, при небольших временах сорбции. С использованием

дифференциальной теории ошибок были проанализированы погрешности, неизбежно возникающие при проведении реальных экспериментальных исследований кинетики адсорбции в ограниченном объеме раствора с последующим представлением данных в линеаризованной форме модели псевдвторого порядка.

Выведенные теоретические соотношения были использованы для проверки их применимости к описанию экспериментальных данных по кинетике сорбции ряда ионов на различных сорбентах. Показано, что экспериментальные результаты удовлетворительно описываются полученными соотношениями.

## 68

### АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ В СЛУЧАЕ СМЕШАННОЙ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКИ

Прудковский А.Г.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук, Москва*

#### **Аннотация**

Описаны возможности, созданной нами программы, способной моделировать процесс однокомпонентной динамики сорбции при внутренней и внешней диффузии и изотермы, описываемой уравнениями Никольского. Обсуждены возможности применения программы для моделирования многокомпонентной динамики сорбции.

Редкое исследование сорбции того или иного вещества обходится без моделирования этого процесса. Действительно, сравнение расчётной кривой с экспериментом может многое открыть о сущности процесса. О том, какая диффузия в нём преобладает, внешняя или внутренняя, какая константа обмена управляет процессом, каков характер изотермы... Ещё в прошлом веке были написаны классические работы [1,2] по приближённому моделированию процессов сорбции. Для того времени это был значительный прорыв в создании новых методов исследования. Прошло время, за которое мощь вычислительных устройств многократно возросла. Теперь задача сорбции вполне может решаться напрямую, с помощью численного счёта. Преимущество такого подхода в том, что не надо накладывать никаких дополнительных условий на задачу. Например, нет необходимости считать колонку полностью отмытой перед началом эксперимента, при желании можно задать то или иное заполнение колонки и необязательно это заполнение должно быть равномерным по длине колонки.

Так, нами была создана программа "CreateScheme" [3,4] для конструирования, расчета и визуализации ионообменных

технологических схем. Программа способна рассчитывать многокомпонентный процесс сорбции, а также регенерации и отмывки в нескольких колонках, связанных в технологическую схему. Однако, программа “CreateScheme” не позволяет исследовать тонкости динамики сорбции, так как при расчётах использует достаточно большие шаги по времени, которые рассчитываются по ориентировочным значениям коэффициентов внешней и внутренней диффузии.

Для определения точных значений коэффициентов диффузии нами была создана программа “DiffFind”, предназначенная в однокомпонентном режиме оценивать коэффициенты внешней и внутренней диффузии в процессах ионной сорбции, а также проводить моделирование сорбции при наличии смешанной диффузии. Предполагается, что при сорбции происходит обмен исследуемых ионов с зарядом  $z_1$  на однозарядные ионы, которыми заполнена колонка. Возможен также вариант, когда заряд исследуемых ионов единичный, а колонка заполнена ионами с зарядом  $z_2$ . Обмен ионов удовлетворяет при установлении равновесия уравнениям Никольского:

$$\frac{a_1}{c_1} = K^{z_1} \left( \frac{a_2}{c_2} \right)^{z_1} \quad \text{или} \quad \frac{a_2}{c_2} = K^{z_2} \left( \frac{a_1}{c_1} \right)^{z_2}, \quad (1)$$

где  $a_1, a_2$  - концентрации соответствующих ионов на сорбенте, а  $c_1, c_2$  - в жидкой фазе,  $K$  - константа обмена. Обозначая через  $A_0$  ёмкость сорбента, а через  $\varepsilon$  - долю жидкой фазы в колонке, имеем:

$$z_1 a_1 + z_2 a_2 = A_0; \quad \varepsilon c_1 + (1 - \varepsilon) a_1 = Q_1, \quad \varepsilon c_2 + (1 - \varepsilon) a_2 = Q_2 \quad (2)$$

где  $Q_i$  - концентрация соответствующих ионов в данном слое колонки. Уравнение (1) и три уравнения (2) позволяют вычислить равновесные значения величин  $\bar{c}_1, \bar{a}_1, \bar{c}_2, \bar{a}_2$  в текущем слое и использовать эти значения для расчёта процессов внешней и внутренней диффузии. Процесс внешней диффузии управляется уравнением:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \beta(c_{p1} - c_1); c_1(t_0) = c_{10}; \quad (3)$$

где  $c_{p1}$  - локальная концентрация вещества на поверхности зерна сорбента. Процесс внутренней диффузии управляется уравнением [5]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right]; u(r, 0) = u_0(r); u(R, t) = u_R; \left. \frac{\partial u(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0; 0 \leq r \leq R; \quad (4)$$

где  $u(r, t)$  - локальная концентрация внутри зерна сорбента радиуса  $R$ .

Особенности процесса сорбции тесно связаны с двумя характерными временными параметрами:  $\Delta t_\beta = \beta^{-1}$  - характерное время внешней диффузии и  $\Delta t_D = \frac{R^2}{D}$  - характерное время внутренней диффузии. В зависимости от соотношения между этими параметрами кинетику сорбции относят: либо к внешнедиффузионной  $\Delta t_\beta \gg \Delta t_D$ , либо к внутридиффузионной  $\Delta t_\beta \ll \Delta t_D$ , либо кинетика процесса считается смешанной. Для послойного счёта необходимо выбрать шаг по времени  $\Delta t$ , определяющий величину порции,

и шаг по длине колонки  $\Delta x$ , определяющий величину слоя. Для получения решения, описывающего динамику сорбции с относительной точностью  $\delta$ , шаг по времени  $\Delta t$  должен быть порядка  $\delta \cdot \max\{\Delta t_\beta, \Delta t_D\}$ , шаг по длине колонки должен быть достаточно большим, чтобы поддерживать процесс переменной сорбции в течение времени  $\Delta t$ .

$$\Delta x \sim \frac{c_1 z_1}{A_0(1-\varepsilon)} v \Delta t \quad (5)$$

где  $v$  - скорость жидкой фазы на входе в колонку. На каждом шаге  $\Delta t$  происходит обмен между порцией вещества в жидкой фазе и сорбентом в слое  $\Delta x$ . В случае внешнедиффузионной кинетики процесс управляется уравнениями (2, 3), решение которых затруднено тем, что величина  $c_{p1}$  - вообще говоря, не только неизвестна, но и переменна. Задачу можно решать методом последовательных приближений, положив вначале  $c_{p1} = \bar{c}_1$ . Задачу внутридиффузионной кинетики можно решать аналогично [5] с помощью уравнений (2, 4), положив для первого приближения  $u_R = \bar{a}_1$ . Также решается и задача со смешанной кинетикой с использованием для первого приближения равновесных значений концентраций  $\bar{c}_1, \bar{a}_1$ , найденных ранее из уравнений (1, 2).

### Список литературы

1. Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.Н. Поглощение газа из тока воздуха // Журнал Физ. Химии. 1945. Т.19. №6. С. 253-261.
2. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. // Динамика сорбции из жидких сред. М. Наука. 1983. С. 237
3. Прудковский А.Г., Комарова И.В., Галкина Н.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т.14. №5. С. 824-831
4. Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т.17. №1. С. 10-19
5. Прудковский А.Г., Комарова И.В., Галкина Н.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т.16. №4. С. 415-422

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ХЕЛАТНОЙ АДСОРБЦИИ НА ОСНОВЕ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

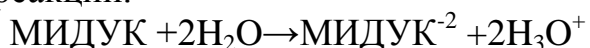
Даринский Б.М., Селеменев В.Ф., Семенов А.М.  
*Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

Технология ионного обмена широко используется для очистки растворов от ионов путем электрохимической сорбции на ионообменных материалах в различных физических формах и применяется в химических, нефтехимических, пищевых, энергетических и фармацевтических производствах. Перспективное направление в этой технологии связано с использованием в качестве адсорбента фрагментов иминодиуксусной кислоты (ИДУК). В частности, они применялись для селективного извлечения палладия из электролитов аффинажа серебра. Эти молекулы относятся к классу хелатов. Их амфотерность и комплексообразующие свойства открывают возможности использования этих материалов для разделения компонентов раствора, близких по химическим характеристикам. Адсорбционная способность полимерных ионообменников, энергетические и кинетические характеристики адсорбированных ионов металлов в ионообменнике существенно зависят от содержания растворителя, в частности, воды. Развитие физико-химической природы свойств, лежащих в основе специфических хроматографических характеристик ИДУК и других аналогичных хелатов является актуальной проблемой. В качестве модельного объекта молекулы ИДУК иммобилизированной путем закрепления на поверхности сорбента ковалентной связью принята молекула N-метил-иминодиуксусной кислоты (МИДУК). В настоящем докладе излагаются результаты квантово-химического расчета возможных атомных конфигураций различных форм МИДУК, энергетических стимулов захвата катионов металлов из водного раствора этими молекулами, атомной и электронной структуры ее солей.

Основные результаты, представленные в докладе:

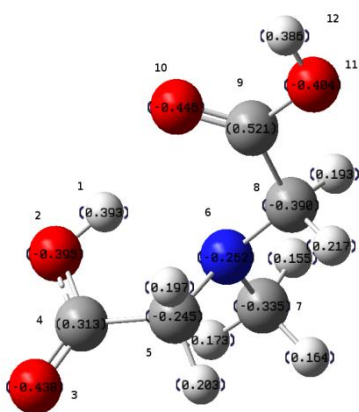
1. Стабильная конфигурация молекул ИДУК и МИДУК имеет цвиттер – структуру (Рис.1) и устойчива относительно диссоциации в водной среде.

Поэтому реакции с ионами металлов происходят по механизму ионного обмена с образованием ионов гидраксония в результате каждого акта реакции.



Атом водорода, занимающий цвиттер – позицию (№1, Рис.1), связан с соседними атомами кислорода (№2, Рис.1) и азота (№6, Рис.1) молекулярными орбиталями, что позволяет считать, остальная часть молекулы является двудентатным лигандом для этого атома.

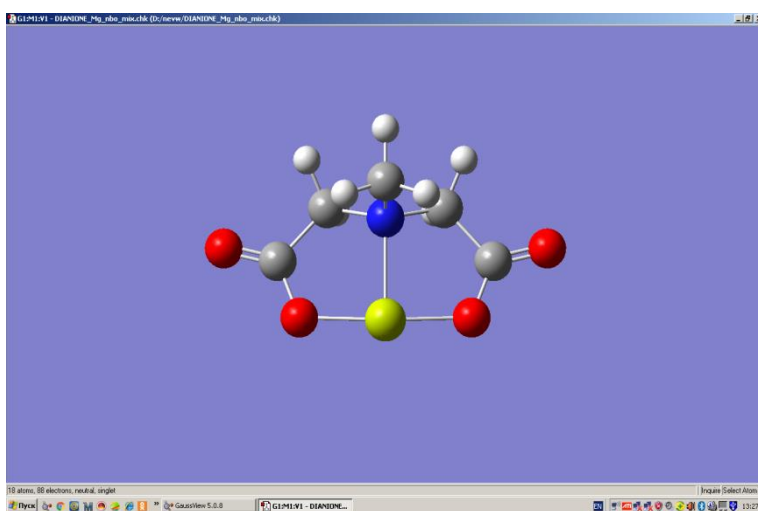




**Рис.1.** Стабильная атомная конфигурация молекулы МИДУК.

2. Соли МИДУК и металлов второй группы являются прочными центрами захвата, слабо диссоциируют в водной среде. Химическое взаимодействие ионов ряда металлов второй группы таблицы Менделеева обеспечивает захват атомов этих металлов и вывод их из водного раствора. Рассчитанная шкала замещений для водного раствора совпала с найденной экспериментально. Наибольшую устойчивость имеет соль бериллия. Специфика захвата металлов, аномально высокая устойчивость соединения, селективность объясняется проявлением хелатного эффекта.

3. Совокупность молекулярных орбиталей, связывающих ион металла и и ближайшие ионы МИДУК свидетельствуют о том, что молекула МИДУК является трехдентатным лигандом, а число и структура орбиталей существенным образом зависит от номера элемента в таблице Менделеева. Этим эффектом объясняется высокая селективность адсорбента на основе ИДУК. Структура молекулы соли МИДУК и магния, которая типична для всех металлов второй группы, представлена на Рис.2.



**Рис. 2.** Строение молекулы соли МИДУК и магния.

4. Вода, как физический объект, то есть как диэлектрическая среда, меняет энергию и геометрию реагентов, но не изменяет топологию химических связей, в частности, не приводит к разрушению цвиттер-структуры молекулы МИДУК. Присутствие водной среды увеличивает

эффективные заряды всех ионов, что объясняется индуцированным эффектом. Действие диэлектрической среды приводит к значительному увеличению энергии связи ионов металлов с молекулой. Электронные уровни молекулы иминодиуксусной кислоты меняются вследствие диэлектрической экранировки.

Эффект химического воздействия воды, гидротации, оказывается более существенным. В целом, гидратация также приводит к увеличению стимула к образованию соли.

## 70

### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ БИМИНЕРАЛИЗАЦИИ В ХОДЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Н.А.<sup>1</sup>, Ежова Ж.А.<sup>1</sup>, Коваль Е.М.<sup>1</sup>, Орлов М.А.<sup>1</sup>,  
Шелехов Е.В.<sup>2</sup>, Демина Л.И.<sup>3</sup>, Алиев А.Д.<sup>3</sup>, Киселёв М.Р.<sup>3</sup>,  
Матвеев В.В.<sup>3</sup>, Ткачев А.Г.<sup>4</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва,

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», г. Москва, <sup>3</sup>Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, г. Москва,

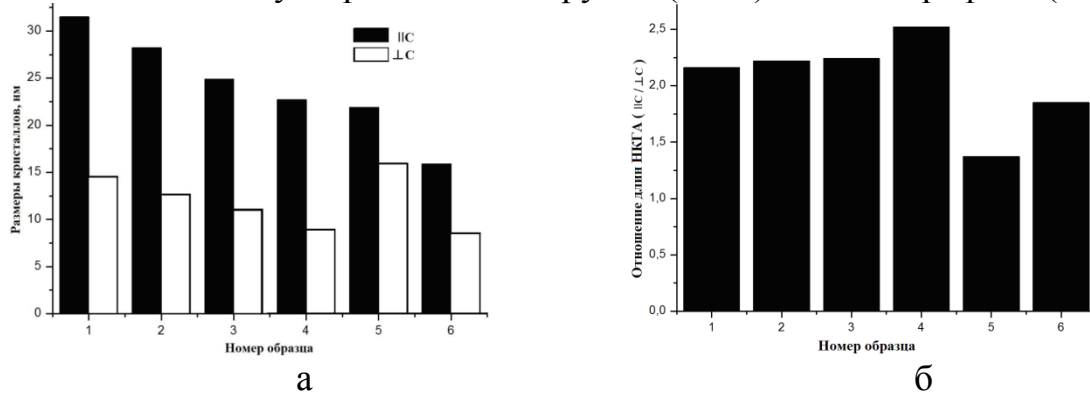
<sup>4</sup>Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов  
E-mail: [zakharov@igic.ras.ru](mailto:zakharov@igic.ras.ru)

Определено влияние на размер и морфологические характеристики наноразмерных кристаллов гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (НКГА) в составе композиционных материалов (КМ) биополимера хитозана  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$  (ХИТ) и наноуглеродных материалов (НУМ) (многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид графена (ГО)) в ходе синтеза КМ ГА/ХИТ/НУМ из водных растворов в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n\text{-ГО}$  (25<sup>0</sup>С).

В последние годы особую актуальность приобретают задачи направленного синтеза при создании новых биосовместимых композиционных материалов (КМ) для медицинского использования в качестве искусственных имплантатов на основе нанокристаллического (НК) гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (НКГА) - кристаллохимического аналога неорганической компоненты костной ткани млекопитающих [1].

Влияние различных факторов (состава НКГА, наличия в водной системе контаминантов в виде биополимера хитозана  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$  (ХИТ), наноуглеродных материалов (НУМ)) на геометрические и морфологические характеристики образующихся в системе  $\text{CaCl}_2\text{-}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  НКГА представлено на рис. 1. Он выполнен на основании результатов проведенных авторами публикации экспериментальных исследований образования НК на основе ГА и ХИТ. С размерами стехиометрического НКГА, образующегося в системе  $\text{CaCl}_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ , на рис. 1 соотнесены размеры НКГА в составе КМ, содержащих приблизительно равнозначное количество ХИТ (0.2-0.3 масс. %) и близкие по значениям (2.0-2.4 масс. %) количества НУМ – многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и оксид графена (ГО).



**Рис. 1.** Размеры (а) и отношение размеров (б) вдоль ( $\parallel c$ ) и перпендикулярно ( $\perp c$ ) гексагональной оси “с” стехиометрического НКГА (1) и НКГА в составе НК, содержащих ХИТ (2-6), образующихся в системе  $\text{CaCl}_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ , составов (ХИТ – хитозан,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ ; УНТ – углеродные (многостенные) нанотрубки; ГО – оксид графена.):

1 -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ГА);

2 -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  (ГА/ХИТ(0.2));

3 -  $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{9.9}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$  (Mg(0.1)ГА/ХИТ(0.3));

4 -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}\cdot 0.3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  (К(0.5)ГА/ХИТ(0.3));

5 -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 2\text{УНТ}\cdot 7.9\text{H}_2\text{O}$  (ГА/ХИТ(0.2)·2УНТ);

6 -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 2.4\text{ГО}\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  (ГА/ХИТ(0.2)·2.4ГО).

Как видно (рис. 1 а, образец 2), присутствие ХИТ в системе  $\text{CaCl}_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}\text{-}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$  лишь в незначительной степени сказывалось на геометрических характеристиках и габитусе НКГА в составе НК ГА/ХИТ  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$  [2] по сравнению со стехиометрическим НКГА (рис. 1 а, образец 1). В большей степени на размеры НКГА оказывает влияние изоморфное замещение Са на Mg в составе НК в ходе синтеза в водной системе  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

Нанокристаллы магнийсодержащего ГА (MgГА) в составе НК MgГА/ХИТ с брутто-формулой  $\text{Mg}_{0.1}\text{Ca}_{9.9}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1а, образец 3), содержавшего близкое по значению к НК ГА/ХИТ количество ХИТ (рис. 1а, образец 2), обладали меньшими, по сравнению с образцом состава  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\cdot 0.2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ , размерами как параллельно, так и перпендикулярно гексагональной оси “с”. Неизоморфное замещение ОН групп в случае синтеза карбонатзамещенного ГА (КГА) в системе  $\text{CaCl}_2\text{-}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-}$

$(C_6H_{11}NO_4)_n-NH_3-H_2O$  (рис. 1 а, образец 4) [3] с образованием НК КГА/ХИТ состава  $Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{0.5}OH \cdot 0.3C_6H_{11}NO_4 \cdot 6.5H_2O$  приводило к еще большему уменьшению размеров нанокристаллов КГА, по сравнению с рассмотренными выше случаями образования НКГА и нанокристаллов MgГА в составе НК ГА/ХИТ и MgГА/ХИТ.

Влияние НУМ на образование НКГА в водной системе  $CaCl_2-(NH_4)_2HPO_4-NH_3-H_2O-(C_6H_{11}NO_4)_n$  с ХИТ отличалось от рассмотренных выше случаев по степени и характеру воздействия на кристаллизацию НКГА. Присутствие УНТ в системе  $CaCl_2-(NH_4)_2HPO_4-(C_6H_{11}NO_4)_n-NH_3-H_2O-УНТ$  [26] сравнимо с влиянием карбонизации на размеры НКГА (рис. 1 а, образец 5). В то же время, существенно изменялся габитус НКГА. Значение отношения длины вдоль гексагональной оси “с” к поперечному размеру кристалла уменьшалось от среднего значения 2.28 для образцов 1-4 (рис. 1б) до значения 1.37 для НКГА  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 2УНТ \cdot 7.9H_2O$  в случае НК ГА/ХИТ/УНТ, полученных в системе  $CaCl_2-(NH_4)_2HPO_4-(C_6H_{11}NO_4)_n-NH_3-H_2O-УНТ$  (рис. 1б) [4].

Отношение длины к толщине в случае образования НКГА  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \cdot 0.2C_6H_{11}NO_4 \cdot 2.4ГО \cdot 6.5H_2O$  в системе  $CaCl_2-(NH_4)_2HPO_4-NH_3-H_2O-(C_6H_{11}NO_4)_n-ГО$ , содержащей ГО, составило 1.85 (рис. 1 б, образец 6). При этом влияние ГО на размеры НКГА оказывается наибольшим из всех рассмотренных случаев, а размеры НКГА в составе НК ГА/ХИТ/ГО – наименьшими (рис. 1 а).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фондами Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН.*

#### **Список литературы:**

1. Захаров, Н.А., Калинин, В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимирова.* – М.: МАКС Пресс, 2015. - Т. 2. - С. 145-169.
2. Калинин В.Т., Ежава Ж.А., Захарова Н.А., Коваль Е.М. Синтез и физико-химическое исследование хитозансодержащих гидроксиапатитов кальция // *Журнал неорганической химии.* 2008, Т. 53, № 3, С. 404-408.
3. Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Захаров Н.А. и др. Синтез и физико-химическое исследование нанокристаллических хитозансодержащих карбонатапатитов кальция // *Журнал неорганической химии.* 2011. Т. 56. № 6. С. 897-902.
4. Ежова Ж.А., Захаров Н.А., Коваль Е.М. и др. Синтез и физико-химическое исследование нанокристаллического гидроксиапатита кальция/хитозан /многостенные углеродные нанотрубки // *Журнал неорганической химии.* 2013. Т. 58. № 3. С. 1-5.

## СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ФОСФАТА ТИТАНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА

Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Рыжук Н.Л.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты  
Мурманской обл, e-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru*

Потребности промышленности в ионообменных материалах, обладающих высокой сорбционной способностью, термической и радиационной стойкостью, послужили причиной возрождения интереса к неорганическим ионитам. Среди этого класса ионитов определенное место занимают соединения фосфатов металлов, и в частности, фосфаты титана (TiP). Они обладают высокой обменной емкостью, селективностью к радионуклидам Cs, Sr, Y, U, Th, 3d и 4f металлам, химической и радиационной стабильностью [1]. Чаще всего, синтез TiP осуществляется методом осаждения из растворов солей титана(IV), в которые вводится ортофосфорная кислота [2]. Наибольший интерес представляют кислые фосфаты титана, имеющие в своем составе дигидрофосфатные группы (TiHP). Наличие сильнокислотных обменных центров в структуре сорбента определяет возможность их применения при низких значениях pH. Среди обширного класса фосфатов титана на сегодняшний день известно всего 2 соединения, имеющего в своем составе только дигидрофосфатные группы:  $Ti_2O_3(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$  [3] и  $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$  [4]. Как правило, синтез таких материалов достаточно сложен, это длительный и многоступенчатый процесс, требующий жестких условий ведения процесса, большого расхода реагентов, высоких температур, использование автоклавного оборудования и органических темплатов. Несмотря на высокие эксплуатационные характеристики эти сорбенты не нашли применения в промышленности в связи со сложностью синтеза, а следовательно высокой ценой конечных продуктов. С этой точки зрения, несомненный интерес представляют новые, менее затратные варианты их получения. Одним из альтернативных источников титана при синтезе сорбента может служить сульфат титанила и аммония  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$  (СТА), который может быть получен при переработке практически любого титанового сырья, в том числе и из техногенных титансодержащих отходов. Это направление в литературных источниках практически не освещено, хотя интересно с точки зрения возможности получения новых научных и практических результатов.

В данной работе впервые показано, что взаимодействие кристаллической титановой соли (СТА) с фосфорной кислотой сопровождается образованием фазы кислого фосфата титана состава  $TiO(OH)(H_2PO_4) \cdot H_2O$ . При этом процесс протекает в течение 4 часов без нагревания и применения специального оборудования. Использование

кристаллического СТА в качестве источника титана позволяет значительно сократить многостадийность синтеза и количество технологических стоков, требующих утилизации, использовать разбавленную фосфорную кислоту при стехиометрическом ее расходе и получать фосфат титана заданного структурного типа при экологически привлекательном методе синтеза.

Совокупность полученных данных позволили сделать вывод, что процесс взаимодействия фосфорной кислоты с кристаллической солью СТА протекает по двум механизмам: через частичное растворение соли и последующее осаждение фазы фосфата титана в виде аммонийной и кислой формы и посредством реакции гетерогенного анионного замещения сульфатных групп на фосфатные в твердой соли с образованием дигидрофосфата титана. Эти процессы протекают одновременно что обусловлено низкой растворимостью фосфата титана ( $IP=10^{-15}$ ) [5] и разделить их во времени не представляется возможным. Количество и состав образующихся фаз определяется условиями синтеза.

Известно, что в кислых растворах доминирующими формами фосфорной кислоты являются  $H_2PO_4^-$  и  $H_3PO_4$ . Взаимодействие этих форм с перешедшими в раствор формами титана, в результате частичного растворения СТА, ведет на первом этапе к образованию комплекса  $TiO(H_2PO_4)_2$ , повышенная диссоциация фосфатных групп которого способствует формированию бидентантных лигандов. Эти лиганды стабилизируют центральный ион титана, ослабляя его связь с кислородом титанильной группы:  $TiO(H_2PO_4)_2 \rightarrow Ti(HPO_4)_2 + H_2O$ . В результате образуется  $\alpha$ -фаза фосфата титана или его аммонийная форма.

В случае гетерогенного замещения ацидолигандов процесс реорганизации внутренней координационной сферы титана(IV) протекает ступенчато: на первом этапе идет образование  $TiO(H_2PO_4)(HSO_4)$  комплексов, дальнейшее вытеснение сульфатных комплексов приводит к образованию конечной фазы в соответствии с реакцией:

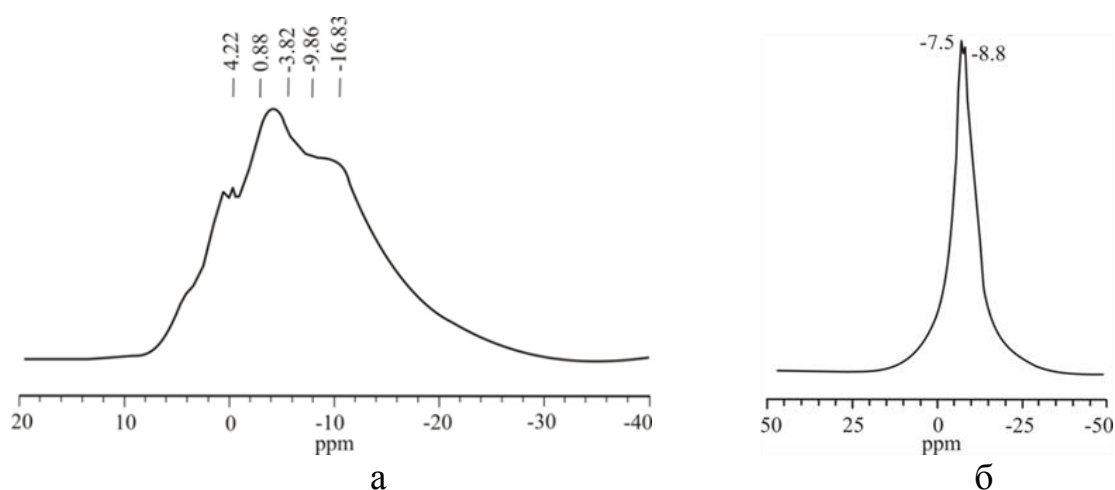


Для удаления аммонийного иона посредством ионно-обменного замещения, осадки обрабатывали 0.1 М HCl. Замещение аммонийного иона на протон протекает в соответствии с реакцией:



Замещение щелочного катиона на протон приводит к ослаблению связей между центральным атомом титана и внутрисферным кислородом, что облегчает его частичное протонирование с образованием оксогидроксиформы дигидрофосфата титана:





**Рис. 1.**  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр осадка, полученного при обработке титановой соли 30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при мольном расходе  $\text{TiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5=1:1.5$  после промывки осадка а- $\text{H}_2\text{O}$ , б-0.1N HCl

Согласно полученным данным, синтезированный фосфат титана обладает хорошими сорбционными свойствами. Лучшие результаты получены для катиона меди (5.5-8.5 мг-экв/г, что соответствует 175-270 мг/г фосфата титана). Такое высокое сродство к катионам 3d-металлов может обусловлено наличием фосфорильного кислорода в структуре сорбента, способного проявлять донорно-акцепторные свойства к элементам, обладающим вакантными орбиталями. Для катионов s-металлов фосфат титана проявляет большую селективность к дивалентным металлам ( $\text{Sr}^{2+}$  -5.2-5.7 мг-экв/г), по сравнению с моновалентными ( $\text{Cs}^+$ -1.2-1.4 мг-экв/г).

### Список литературы

1. Parida K.M., Sahu B.B., Das D.P. A comparative study on textural characterization: cation-exchange and sorption properties of crystalline  $\alpha$ -zirconium (IV), tin (IV), and titanium (IV) phosphates // J. Coll. Interface Sci. - 2004. - V. 270. - P.436-445.
2. Clearfield A. Inorganic ion exchangers with layered structures // Annual Review of materials Science Ann. Rev. Mater. Sci. – 1984. – V. 14. – P. 205-229.
3. Kőrösi L., Papp S., Dékány I. A Layered Titanium Phosphate  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  with Rectangular Morphology: Synthesis, Structure, and Cysteamine Intercalation. Chem. Mater.-2010. - V. 22. –P.4356–4363.
4. Li Y., Whittingham M. Hydrothermal Synthesis of New Metastable Phases: Preparation and Intercalation of a New Layered Titanium Phosphate. // Solid State Ionics.-1993.-V. 63-65.-P.391–395.
5. Горелов А.М., Штин А.П. Производство растворимости фосфата титана //ЖНХ. – 1970.-Т.15. С. 3178-3181.

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ АССОЦИИРОВАННОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА И $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Тугарёва Д.А., Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С.  
Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, Самара, *tugaryova\_da@mail.ru*

Уникальное сочетание текучести и анизотропии физических свойств жидких кристаллов (ЖК) обусловило их широкое применение в разнообразных отраслях науки и техники. В последнее время все большее значение приобретает конструирование супрамолекулярных ЖК систем, в которых структурными единицами являются не индивидуальные молекулы ЖК, а их ассоциаты, преимущественно димеры, образующиеся за счет специфических взаимодействий протоно- и электронодонорных заместителей. Кроме индивидуальных супрамолекулярных мезогенов вызывают интерес их смеси с хиральными макроциклическими соединениями, такими как  $\beta$ -циклодекстрин и его производные. Сочетание свойств супрамолекулярных ЖК и различных производных  $\beta$ -циклодекстрина позволяет существенно и целенаправленно изменять их мезоморфные и физические свойства с целью использования ЖК материалов в различных областях, в том числе в качестве универсальных изомерселективных сорбентов для газовой хроматографии.

В данной работе изучены мезоморфные, сорбционные и селективные свойства композиционных сорбентов на основе супрамолекулярного смектико-нематического ЖК 4-(3-гидроксипропилокси)-4'-формилазобензола (ГПОФАБ). В качестве хиральных добавок к ГПОФАБ были выбраны незамещенный  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД) и его производные: *гентакис*-(2,3,6-три-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрин (Me- $\beta$ -ЦД), *гентакис*-(2,6-ди-*O*-метил)- $\beta$ -циклодекстрин (Me<sub>2,6</sub>- $\beta$ -ЦД), *гентакис*-(2,3,6-три-*O*-ацетил)- $\beta$ -циклодекстрин (Ac- $\beta$ -ЦД), частично ацетилированный  $\beta$ -ЦД со степенью замещения 87 % (Ac<sub>87%</sub>- $\beta$ -ЦД), а также бифункциональное производное *гентакис*-(2,3-*O*-диацетил-6-*O*-тозил)- $\beta$ -циклодекстрин (Ac-Ts- $\beta$ -ЦД).

Мезоморфизм композиционных ЖК систем изучали с помощью метода термополяризационной микроскопии. Для индивидуального ГПОФАБ характерна веерообразная слоистая текстура смектической фазы ( $S_A$ ) в интервале температур 98-135°C. Установлено, что в системах с добавками  $\beta$ -ЦД, содержащего 21 гидроксильную группу, и Ac-Ts- $\beta$ -ЦД, в котором наряду с ацетильными заместителями содержатся более полярные тозилльные группы, происходит образование сольватоккомплексов «ЖК – макроцикл», приводящее к искажению структуры мезофазы за счет увеличения числа доменов и изменения их размеров. Менее полярные ацетильные и метильные группы в молекулах производных  $\beta$ -ЦД слабо взаимодействуют с полярными



концевыми группами ГПОФАБ, поэтому доменной структуры в данных системах не наблюдается.

Методом газо-жидкостной хроматографии изучены сорбционные и селективные свойства бинарных сорбентов «ГПОФАБ – макроцикл». Структурная селективность исследуемых композиционных сорбентов была изучена по отношению к изомерам ксилола. Ассоциированный смектик ГПОФАБ в широком температурном интервале обладает высокой структурной селективностью, превышающей селективность «классических» (неассоциированных) ЖК, что говорит о высокой степени ассоциации и ориентационной упорядоченности ГПОФАБ. При внесении метилированных и ацетилированных производных  $\beta$ -ЦД в ЖК значения *para*-/*meta*-селективности смешанных  $S_A$  мезофаз уменьшаются вследствие падения параметра порядка ЖК матрицы за счет нарушения ассоциированной структуры смектика молекулами данных макроциклов. Сорбент с добавкой полностью метилированного  $\beta$ -ЦД совсем не проявил *para*-/*meta*-селективных свойств. Очевидно, в данной системе происходит сильное разрушение ассоциатов «ЖК-ЖК», вследствие чего улучшаются ориентационные взаимодействия более полярных сорбатов (*ortho*- и *meta*-ксилолов) с полярными концевыми группами ЖК по сравнению с неполярным *para*-изомером. По этой же причине в данных системах также наблюдаются высокие значения *ortho*-/*para*-селективности (табл. 1).

**Таблица 1.** Максимальные значения факторов разделения структурных изомеров ксилола на колонках с исследуемыми сорбентами

| Сорбент                                  | $\alpha_{n/m}$      | $\alpha_{o/n}$ |
|--|---------------------|----------------|
| ГПОФАБ                                   | 1,163 (100°C)       | 1,179 (140°C)  |
| ГПОФАБ – Ac-Ts- $\beta$ -ЦД              | 1,167 (110°C)       | 1,112 (130°C)  |
| ГПОФАБ – $\beta$ -ЦД                     | 1,143 (90°C)        | 1,134 (110°C)  |
| ГПОФАБ – Me <sub>2,6</sub> - $\beta$ -ЦД | 1,108 (110°C)       | 1,217 (135°C)  |
| ГПОФАБ – Ac <sub>87%</sub> - $\beta$ -ЦД | 1,086 (100°C)       | 1,314 (120°C)  |
| ГПОФАБ – Ac- $\beta$ -ЦД                 | 1,057 (100°C)       | 1,244 (140°C)  |
| ГПОФАБ – Me- $\beta$ -ЦД                 | 1,000 (100 – 130°C) | 1,294 (130°C)  |

В случае добавок незамещенного  $\beta$ -ЦД и Ac-Ts- $\beta$ -ЦД (благодаря наличию в их структуре полярных заместителей) ассоциативные явления в ЖК системе возрастают вследствие сольватации «ЖК – макроцикл». Тем не менее, наблюдается высокая селективность по отношению к позиционным изомерам ксилола (табл. 1).

Внесение хиральной макроциклической добавки в ЖК способствует появлению селективности бинарного сорбента по отношению к оптическим изомерам. Однако сорбент «ГПОФАБ – Me- $\beta$ -ЦД» показал полное отсутствие энантиоселективности, что, вероятно, связано с экранированием полости  $\beta$ -ЦД малополярными метокси-группами. Полное замещение гидроксильных групп  $\beta$ -ЦД на ацетильные (в случае Ac- $\beta$ -ЦД) также приводит к экранированию полости макроцикла, о чем свидетельствует малая селективность к малополярным энантиомерам и ее отсутствие по отношению к полярным оптически активным соединениям.

Образование сольваток комплексов в бинарном сорбенте «ГПОФАБ –  $\beta$ -ЦД» приводит к тому, что внешние ОН-группы  $\beta$ -ЦД практически не взаимодействуют с молекулами полярных сорбатов, поэтому энантиоселективность в температурной области мезофазы по отношению к полярным энантиомерам практически отсутствует. При этом полость макроцикла оказывается доступной для взаимодействия с бициклическими малополярными энантиомерами камфена ( $\alpha_{+/-}=1,105$ ;  $105^\circ\text{C}$ ).

Объемные тозилльные группы в молекуле Ас-Ts- $\beta$ -ЦД перекрывают полость макроцикла и делают ее недоступной для образования комплексов включения «гость – хозяин». В связи с этим сорбент «ГПОФАБ – Ас-Ts- $\beta$ -ЦД» не проявил селективности по отношению к оптическим изомерам камфена, но благодаря наличию полярных заместителей в молекуле  $\beta$ -ЦД обнаружена умеренная энантиоселективность по отношению к полярным изомерам ментола ( $\alpha_{+/-} = 1,059$ ,  $95^\circ\text{C}$ ) и борнеола ( $\alpha_{+/-} = 1,095$ ,  $105^\circ\text{C}$ ) за счет внешнесферного комплексообразования.

Наилучшие результаты по энантиоселективности показали бинарные системы с добавками частично замещенных производных  $\beta$ -ЦД. В случае сорбентов «ГПОФАБ – Ас<sub>87%</sub>- $\beta$ -ЦД» и «ГПОФАБ – Ме<sub>2,6</sub>- $\beta$ -ЦД» степень сольватации «ЖК – макроцикл» выражена меньше из-за частичного замещения ОН-групп на ацетильные и метоксигруппы, в результате чего полость макроцикла остается доступной для комплексообразования по типу «гость-хозяин» с малополярными оптически активными соединениями, а наличие незамещенных гидроксильных групп приводит к взаимодействиям с полярными энантиомерами и их разделению (табл. 2).

**Таблица 2.** Максимальные значения энантиоселективности некоторых бинарных сорбентов

| Сорбент                                  | Пинен                          | Камфен                        | Лимонен                       | Ментол                        | Бутандиол-2,3                 |
|--|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ГПОФАБ – Ас <sub>87%</sub> - $\beta$ -ЦД | $\alpha_{+/-}=1,124$<br>125 °C | $\alpha_{+/-}=1,028$<br>110°C | $\alpha_{+/-}=1,071$<br>100°C | $\alpha_{+/-}=1,043$<br>100°C | $\alpha_{+/-}=1,020$<br>125°C |
| ГПОФАБ – Ме <sub>2,6</sub> - $\beta$ -ЦД | $\alpha_{+/-}=1,093$<br>100 °C | $\alpha_{+/-}=1,062$<br>105°C | $\alpha_{+/-}=1,032$<br>110°C | $\alpha_{+/-}=1,054$<br>135°C | $\alpha_{+/-}=1,068$<br>110°C |

Таким образом, варьируя природу заместителей в молекуле  $\beta$ -циклодекстрина и степень ее замещения, можно получить универсальные супрамолекулярные сорбенты для газовой хроматографии, селективные к различным структурным и оптическим изомерам.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания № 4.5883.2017/БЧ*

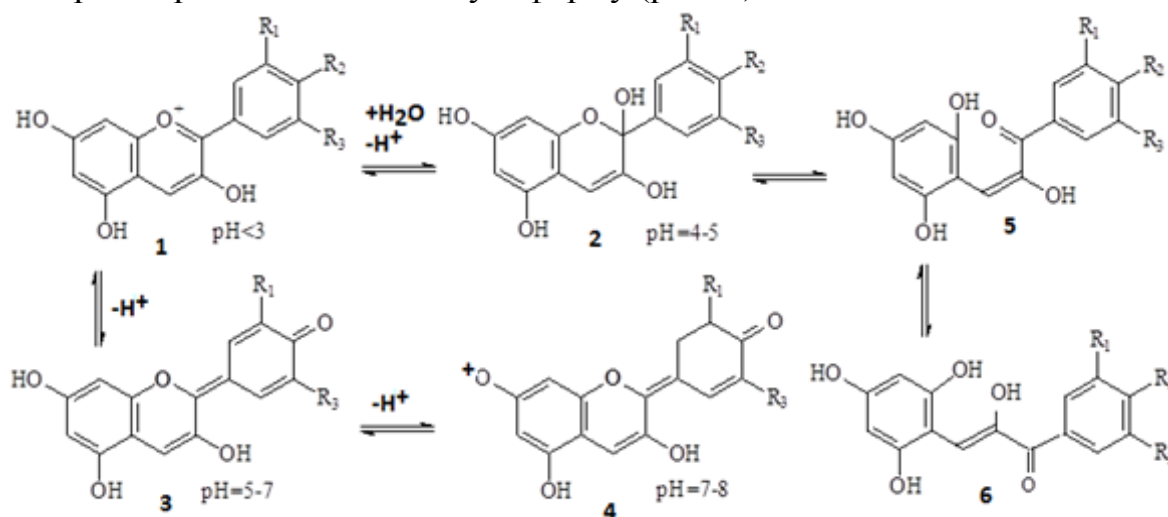
## СОХРАННОСТЬ АНТОЦИАНОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

Сидоров А.Н., Дейнека В.И.

ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), Белгород  
e-mail: sidorov\_3-1@mail.ru

Антоцианы – соединения класса флавоноидов, благодаря которым различные части растений имеют цвета от бледно-розового до тёмно-фиолетового и даже черного. Помимо красящей способности, антоцианы так же обладают высокой антиоксидантной активностью, что делает их перспективным материалом для использования в пищевой промышленности в качестве натурального красителя. Однако необходимо учитывать устойчивость и сохранность антоцианов при исследовании, пробоподготовке и при разработке технологии получения красителей.

Работ по изучению стабильности антоцианов множество. По данным поискового сервиса «Google Scholar» результатом на запрос «anthocyanins and stability» является около 40 000 ссылок на статьи. Однако в большинстве работ не совсем понятно, что именно определяют авторы. Дело в том, что антоцианы существуют в нескольких различных формах в зависимости от pH раствора, при этом под словом «антоциан» обычно понимают окрашенную флавилиевую форму, но при повышении pH флавилиевая форма переходит в бесцветное псевдооснование, которое переходит в халконную форму (рис. 1).



**Рис.1.** Формы антоцианов

1 – флавилиевый ион (красный), 2 – псевдооснование (бесцветное), 3 – хиноидная нейтральная (окрашенная) и 4 – хиноидная заряженная (окрашенная) формы, 5 – *цис*- и 6 – *транс*-халконная (обе окрашены в желтые тона) формы.

Эти переходы связаны с изменением окраски и именно поэтому, не всегда понятно, что конкретно определяют авторы статей. Таким

образом, по силе окраски нельзя судить о разрушении антоцианов, не контролируя при этом рН раствора. Это может быть просто переход между формами, который, по сути, может быть обратим. Однако существуют такие процессы, при которых антоцианы необратимо разрушаются и необратимо переходят в другие соединения.

В настоящей работе исследованы и систематизированы несколько вариантов необратимого разрушения антоцианов на примере различных экстрактов:

1 – единственный из известных к настоящему времени вариантов разрушения флавилиевой структуры в кислой среде на примере б-гидроксирутинозидов дельфинидина, цианидина и пеларгонидина из лепестков цветков альстрёмории;

2 – более медленные, но существенные изменения структуру, связанные с деацилированием антоцианов, ацилированных малоновой и уксусной кислотами. При этом было показано, что скорость разрушения сложноэфирной связи зависит от положения радикала кислоты в структуре гликозида;

3 – быстрый гидролиз сложноэфирных и гликозидных связей, происходящий при неправильной пробоподготовке, в которой используется нагревание экстракционных смесей до высоких температур и, особенно, при кипячении;

4 – разрушение антоцианов также в кислой среде, но под действием предлагаемого в ряде публикаций в качестве лучшего растворителя ацетона;

5 – разрушение антоцианов также в кислой среде под действием аскорбиновой кислоты в окислительных условиях.

Перечисленные варианты разрушения антоцианов следует отделять от случаев простого перехода между формами, который происходит далеко не всегда мгновенно: в ряде случаев для достижения равновесия требуются выдержки смеси в течение длительного времени. В работе обращается внимание на то, что изменения в окраски антоцианов могут быть следствием еще одного неразрушающего процесса – сольватохромных эффектов.

Найденные закономерности позволяют проводить пробоподготовку анализируемых образцов без искажающих результат артефактов. При этом были определены временные рамки между экстракцией и непосредственным определением способом обращенно-фазовой ВЭЖХ, исключающие не репрезентативность полученных результатов. Найденные закономерности могут быть использованы для корректных условий хранения антоцианов и их последующего применения в качестве пищевых красителей.

**ПЛАНАРНЫЕ МИКРОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ**

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И., Горюнов М.Г.  
*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия, pia@ssau.ru*

В настоящее время в приборостроении, в аналитическом в целом и в хроматографическом в частности, наблюдаются тенденции по миниатюризации устройств и повышению экспрессности анализа. На первое место также выходит массовость и доступность приборов. Сегодня в развитии находится новая технология приготовления хроматографических колонок, основанная на методах, разработанных для создания микроэлектромеханических систем. Данная технология позволяет уменьшить габариты колонки и открывает перспективы для оздания производства колонок без участия человека. Одним из основных достижений в области газовой хроматографии является технология приготовления полунасадочных, капиллярных газоадсорбционных колонок и поликапиллярных газоадсорбционных колонок, которые позволяют эффективно и экспрессно решать широкий круг аналитических задач.

В работе рассматриваются зависимости ВЭТТ от скорости потока газа носителя для полунасадочной и поликапиллярной МЭМС колонок в сравнении с традиционными открытыми насадочными колонками и капиллярными PLOT-колонами. Показаны достоинства и недостатки различных технологий изготовления и формирования адсорбционных слоев оксидов металлов и полимерных адсорбентов. Приводятся примеры по разделению компонентов природного и техногенного происхождения.

**ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В УСЛОВИЯХ  
ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

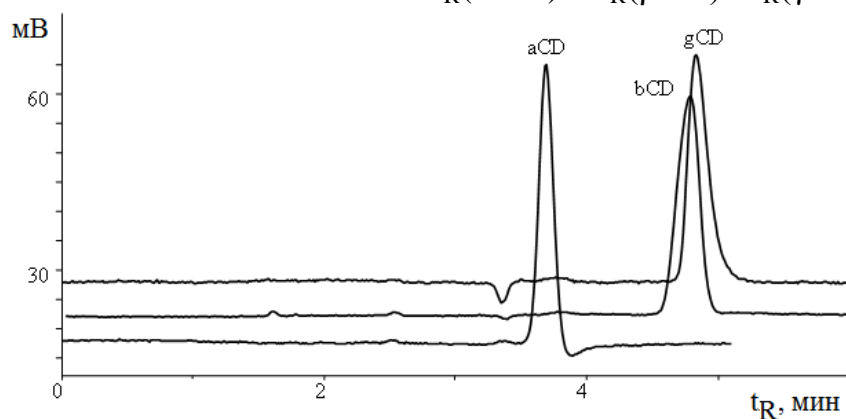
Доронин А.Г., Дейнека В.И.  
*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, г. Белгород, deineka@bsu.edu.ru*

Способ исследования процессов образования комплексов включения молекул «гостей» в полости хозяев-«кавитатов», к которым относятся циклодекстрины, по изменению удерживания «гостей» в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ при введении «хозяев» в подвижную фазу прост и удобен, поэтому часто используется в практике хроматографии [1]. Однако расчет констант комплексообразования в этом способе возможен только тогда, когда циклодекстрины не изменяют сорбционные свойства

стационарной фазы, а этого не всегда удается добиться. Поэтому в ряде случаев возможно лишь качественное сравнение склонности серии соединений к комплексообразованию с циклодекстринами [2]. Причина изменения свойств сорбента связана с модификацией поверхности добавками циклодекстрина в подвижную фазу. Действительно, расчеты, выполненные в нашей лаборатории с использованием метода молекулярной механики и литературные данные по компьютерному моделированию [3] указывают на высокую склонность алканов ко внедрению в полость циклодекстринов. При этом установлено, что в полости  $\beta$ -циклодекстрина могут разместиться сразу две молекулы алкана нормального строения. В таком случае взаимодействие циклодекстринов с октадецилсилильными фазами не только возможно, но и практически неизбежно приводит к изменению сорбционных свойств и к проблемам регенерации C18-обращенных фаз. Но в технике обращенно-фазовой хроматографии кроме октадецильных фаз могут быть использованы фазы с более короткими привитыми радикалами, включая октильные, бутильные и др. В настоящей работе внимание было обращено на удерживание  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринов на стационарных фазах C8, C4 и C1 в сравнении с C18-фазой.

Расчет методом молекулярной механики (ММ+) показал, что группировка привитой C4-фазы,  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_9$  проникает в полость и  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстринов, так, что метильные группы лишь частично погружаются в нее. При этом энергия комплексообразования при переходе от  $\alpha$ -циклодекстрина к  $\beta$ -циклодекстину возрастает от 17.11 до 20.92 ккал/моль.

$$t_R(\alpha\text{CD}) < t_R(\beta\text{CD}) < t_R(\gamma\text{CD}).$$

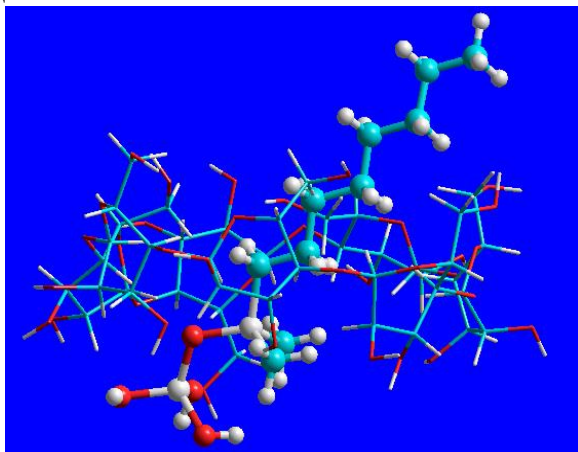


**Рис.1.** Хроматограммы трех циклодекстринов на стационарной фазе C4 Колонка: 4.6×100 мм Kromasil 100-5C4; подвижная фаза: 1 об.%  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1 об.%  $\text{HCOOH}$  в воде, 0.6 мл/мин; 25°C, детектор рефрактометрический.

Увеличение размера полости при переходе к  $\gamma$ -циклодекстину приводит к возможности проникновения в полость указанного фрагмента полностью, что в случае реальных стационарных фаз невозможно по стерическим причинам, поэтому полученная энергия комплексообразования 21.60 ккал/моль, по всей видимости, несколько

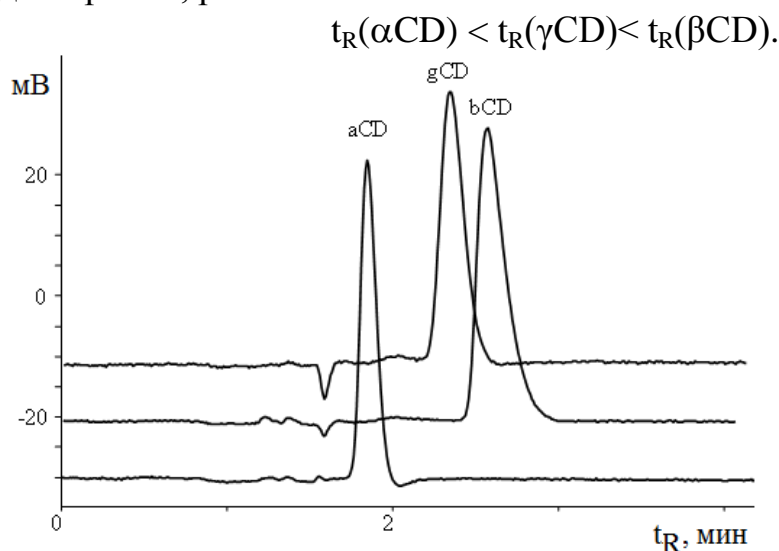
завышена; тем не менее порядок элюирования подтверждает найденные значения энергий комплексообразования, рис.1.

В случае С4 фазы сорбция второй молекулы циклодекстрина сверху на уже сорбированной первой молекуле исключена, т.е. возможно образование только мономолекулярного слоя, который может легко удаляться с подвижной фазы, поскольку с ростом концентрации ацетонитрила в подвижной фазе удерживание всех циклодекстринов быстро снижается до нуля. Следовательно, такая стационарная фаза удобна для беспроблемного исследования комплексообразования методом ВЭЖХ.



**Рис. 2.** Характер включения привитой октильной группы в полость  $\beta$ -циклодекстрина по расчету методом ММ+

Возникающая возможность немного изменяет порядок элюирования циклодекстринов, рис.3:



**Рис. 3.** Хроматограммы трех циклодекстринов на стационарной фазе С8 Колонка: 4.6×100 мм Kromasil 100-5С8; подвижная фаза: 1 об. %  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 1 об. %  $\text{HCOOH}$  в воде, 0.6 мл/мин; 25°С, детектор рефрактометрический.

В случае С8 фазы вероятность сорбции второй молекулы на «занятой» стационарной фазе, рис.2, существует.

Замена муравьиной кислоты на ортофосфорную изменила селективность разделения циклодекстринов, приблизив  $\gamma$ -циклодекстрин к  $\alpha$ -циклодектрину, что можно трактовать как участие молекул муравьиной кислоты в образовании комплекса включения алкильного радикала в полость циклодекстрина. Этот эффект требует более тщательного изучения.

Таким образом, замена C18-фазы на C4 или C8 позволяет создавать условия, благоприятные для исследования комплексов «гость-хозяин» без модификации стационарной фазы.

### Список литературы

1. Oros G., Cserháti T., Szógyi M. Eur. Chem. Bull., 2 (2013) 920.
2. Deineka V.I., Lapshova M.S., Deineka L.A. Russ. J. Phys. Chem. 88 (2014) 1076.
3. Nowakowski R., Cardot P.J.P., Coleman A.W., Villard E., Guiochon G. Anal.Chem. 67 (1995) 259.

## 76

### СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА АНТОЦИАНОВ НА ПРЕПАРАТИВНОМ УРОВНЕ

Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, E-mail kulchenko.1992@mail.ru*

Антоцианы в водных растворах являются высоко химически активными соединениям, претерпевающими превращения по различным направлениям, включая необратимые разрушения под действием окислителей. Но, как следует из литературных данных и результатов наших исследований, антоцианы в сухой инкапсулированной в природные полимеры форме могут храниться длительное время, при этом сохранность антоцианов заметно возрастает, если перед получением сухих форм они подвергаются частичной очистке, например, методом твердофазной экстракции (ТФЭ). И если выделение антоцианов в виде индивидуальных соединений с использованием высокоэффективных хроматографов полупрепаративного или препаративного уровня является дорогостоящей процедурой, то масштабированная частичная очистка методом ТФЭ на колонках низкого давления, заполненных относительно дешевыми сорбентами, представляет собой эффективную альтернативную технологию.

При ТФЭ антоцианов необходимо поддержание довольно низких рН, в которых антоцианы наиболее стабильны. Но такие условия неблагоприятны для многих марок наиболее эффективных обращенно-

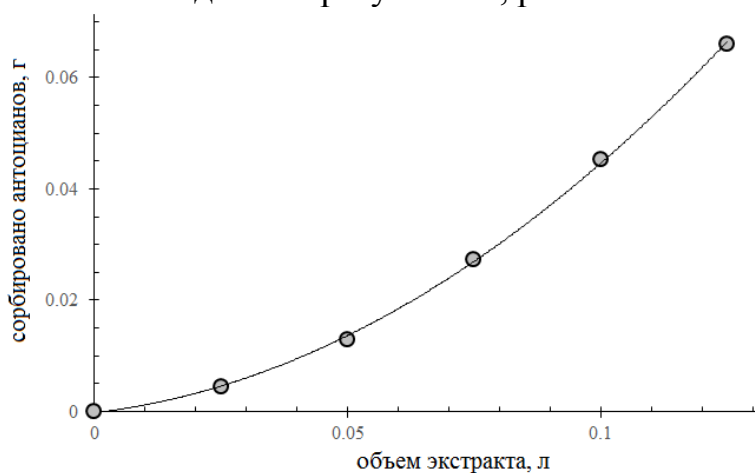


фазовых сорбентов (С18) из-за гидролитической потери привитых групп и загрязнению сопутствующими экстрактивными веществами полимерного характера. Для этой цели могут быть использованы нечувствительные к сильноокислым средам сильносшитые полистирольные или стирол-дивинилбензолные макропористые сорбенты. В настоящей работе использовали одну из стационарных фаз такого типа - Sepabeads SP859/L.

Для частичной очистки антоцианов использовали перистальтический насос, который через колонку вначале подавал поток исходного экстракта в 0.1 М растворе HCl до насыщения сорбента; затем через колонку пропускали реэкстрагент – смесь 0.1 М водного раствора HCl с этанолом в заданном соотношении до полной экстракции сорбированных ранее антоцианов.

Достижение более высокой производительности по конечному продукту предполагает максимальное возможное использование сорбционной емкости выбранной стационарной фазы. При этом большое значение может иметь характер сорбции веществ из сложных смесей – при высокой степени заполнения поверхности веществами с большим различием в сорбируемости возможно вытеснение менее прочно сорбируемых веществ из сорбционного слоя.

Сорбционную емкость использованного в работе сорбента на примере экстракта краснокочанной капусты исследовали, заполнив ими насадочные картриджи (Биохиммак СТ), пропуская различное количество экстракта с высокой концентрацией антоцианов. При этом были получены достаточно неожиданные результаты, рис. 1.



**Рис. 1.** Насыщение сорбционного слоя антоцианами

Несмотря на то, что элюат, вытекавший из насадочного картриджа, начиная с объема 50 мл, по содержанию антоцианов практически не отличался от исходного экстракта, количество сорбированных антоцианов в дальнейшем увеличивалось по квадратичной зависимости (рис.1). В конце эксперимента на патроне сорбировано уже порядка  $1.4 \cdot 10^{-5}$  моль антоцианов, что примерно втрое больше, чем может быть сорбировано на силикагеле с С18-функцией в том же объеме картриджа. Причину такой высокой сорбционной емкости можно объяснить стэкингом антоцианов на

поверхности сорбента, но для окончательных выводов необходимо выполнить дополнительную серию экспериментов.

Вторая особенность сорбции антоцианов связана с составом экстракта: в нем представлена широкая линейка ацилированных замещенными коричневыми кислотами производных цианидин-3-софорозид-5-глюкозида с различной степенью ацилирования. Этот объект интересен тем, что в нем присутствуют антоцианы, сильно различающиеся по липофильности. По этой причине насыщение поверхности сорбента должно было бы сопровождаться вытеснением менее липофильных соединений более липофильными. Однако, анализ, выполненный с использованием обращенно-фазовой ВЭЖХ в градиентном режиме, показал, что соотношение между сорбированными антоцианами было практически одним и тем же для всех исследованных случаев, что также может быть следствием стэкинг-механизма сорбции антоцианов на выбранном сорбенте.

# **МАТЕРИАЛЫ СТЕНДОВЫХ ДОКЛАДОВ**

## ДИФФУЗИОННЫЕ ПОГРАНИЧНЫЕ СЛОИ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ С КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МК-40 ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Акберова Э.М.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж,  
*e-mail: elmara\_09@inbox.ru*

Возникновение конвективной неустойчивости в электромембранных системах визуализировано в исследованиях с помощью оптических методов анализа [1, 2]. Применение метода лазерной интерферометрии позволяет визуализировать процесс возникновения и развития диффузионных слоев в растворе около поверхности ионообменной мембраны в широком диапазоне плотностей тока [3]. Цель настоящей работы – исследование динамики развития конвективной неустойчивости и измерение толщины диффузионного пограничного слоя при интенсивных токовых режимах электродиализа методом лазерной интерферометрии.

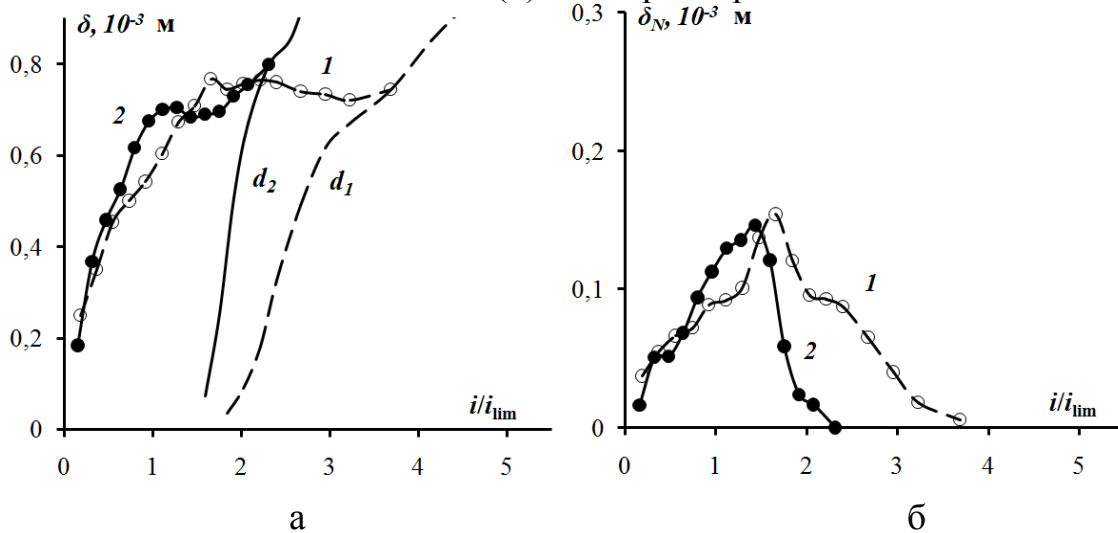
Объектом исследования была выпускаемая в промышленном масштабе гетерогенная мембрана МК-40 (ООО "Щекиноазот", Россия) с низкой каталитической активностью в реакции диссоциации воды достаточно термостабильных фиксированных сульфогрупп. Исследуемые мембраны предварительно подвергали химическому кондиционированию. Затем образцы мембран термостатировали при температуре 100°C в воде в течение 50 ч.

Визуализацию гидродинамической картины на межфазной границе проводили с использованием установки типа Маха-Цендера, что позволило определить характерные размеры области электроконвективной неустойчивости, возникающей при сверхпредельных режимах электродиализа. Размер области конвективной неустойчивости  $d$  определялся как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса  $i$ , соответственно, концентрационный профиль имели нестационарный, колебательный характер. В качестве общей толщины диффузионного слоя  $\delta_{\text{tot}}$  принималось расстояние от границы раздела до точки в растворе с концентрацией равной 0,99 от концентрации за его пределами. Толщина диффузионного слоя Нернста  $\delta_N$  определялась как расстояние от межфазной границы до точки пересечения касательных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора. При сверхпредельных токовых режимах толщина диффузионного слоя Нернста  $\delta_N$  была получена пересечением касательной к профилю концентрации, проведенной на границе области конвективной

нестабильности и зоны устойчивого концентрационного распределения, и прямой, соответствующей начальной концентрации [4, 5].

Эксперименты были проведены в гальваностатическом режиме при горизонтальной ориентации семисекционного электролизатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация).

На рис. 1 представлена экспериментально полученная зависимость общей ( $\delta$ ) и толщины диффузионного слоя Нернста ( $\delta_N$ ), размера области конвективной неустойчивости ( $d$ ) от безразмерной плотности тока.



**Рис. 1.** Зависимость общей (а) и эффективной (б) толщин диффузионного слоя и размера области конвективной неустойчивости ( $d$ ) в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 после кондиционирования (1) и температурного воздействия в воде при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2):  $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}\text{ M}$ ,  $V=1,3 \cdot 10^{-3}\text{ м/с}$  ( $\text{Re}=3$ ),  $h=2,0 \cdot 10^{-3}\text{ м}$ ,  $y=2,6 \cdot 10^{-2}\text{ м}$  ( $0,64\text{L}$ )

При токах меньше величин предельных плотностей тока  $i_{lim}$  установлен значительный рост общей толщины диффузионного слоя, который объясняется увеличением размера области концентрационных изменений в растворе на границе с мембраной, вызванного протеканием электрического тока. При  $i > i_{lim}$  с ростом плотности тока экспериментально обнаружено возникновение и увеличение размеров области конвективной неустойчивости раствора у поверхности мембраны и общей толщины  $\delta$ , но уменьшение толщины диффузионного слоя Нернста. Когда размеры области конвективной неустойчивости соответствуют толщине пограничного слоя, понятие толщины диффузионного слоя теряет смысл и происходит его полное разрушение. После температурного воздействия уменьшение толщины, а затем разрушение диффузионного слоя зафиксировано при степени поляризации мембраны в полтора раза меньшей по сравнению с кондиционированной мембраной.

Изменения структуры диффузионных слоев на границе с мембраной МК-40 с достаточно термостабильными фиксированными сульфогруппами

вызваны изменением морфологии поверхности и микрорельефа мембраны после температурного воздействия. После температурного воздействия установлено изменение доли и линейных размеров ионообменных участков до 20%, свидетельствующее о термохимической деструкции ионообменника. Количественной оценкой порового состава набухших образцов гетерогенных ионообменных мембран выявлен рост поверхностной пористости в 3,0 раза. Для образца мембраны МК-40 после термообработки при 100 °С установлен более выраженный рельеф поверхности: размах высот и средняя арифметическая шероховатость увеличились более чем в два раза, отдельные макронеоднородности рельефа имели размах высот 1-2 мкм.

Таким образом, при интенсивных токовых режимах такие свойства поверхности мембран, как электрическая и геометрическая неоднородность, определяют параметры диффузионных слоев и интенсивность электроконвекции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ  
(проект № 16-38-00572 мол\_а).*

#### **Список литературы**

1. Певницкая М.В. // Электрохимия. 1992. Т.28, № 11. С.1708-1715.
2. Rubinstein S.M., Manukyan G., Staicu A., [et al.] // Physical Review Letters. 2008. Vol. 101. P. 236101.
3. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Petrunya I.P. // Desalination. 2006. Vol. 192. № 1-3. P. 408-414.
4. Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. 2016. Vol. 235. P. 233-246.
5. Vasil'eva V., Zhiltsova A., Shaposhnik V., [et al.] // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: Intern. Conf. : Conf. Proc., 28 May-2 June 2012. Krasnodar, 2012. P. 233-235.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

<sup>1</sup>Акберова Э.М., <sup>2</sup>Колганов В.И., <sup>1</sup>Коротков Д.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж,

<sup>2</sup>ООО «Экологический центр», Воронеж

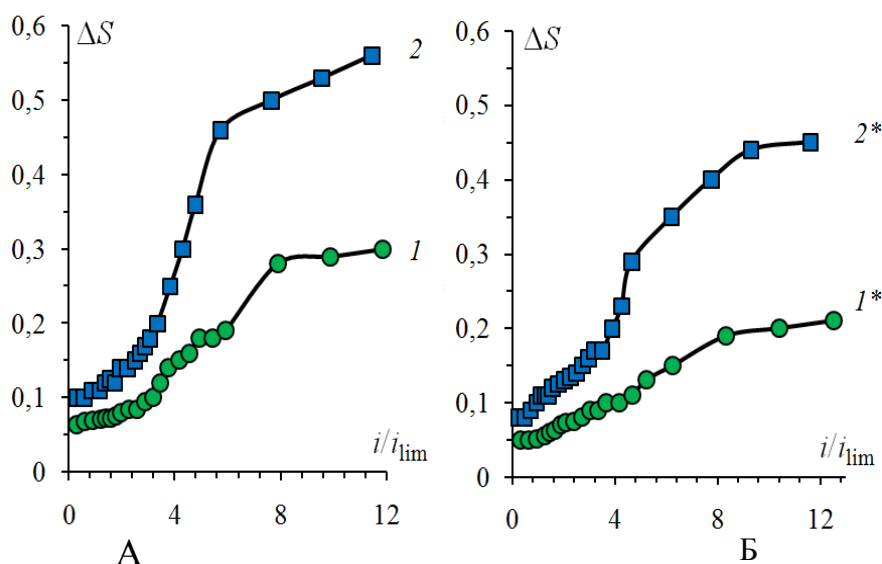
*e-mail: elmara\_09@inbox.ru*

На интенсивность электроконвекции существенно влияют свойства (электрическая и геометрическая неоднородность, степень гидрофобности) поверхности ионообменных мембран, изменение которых можно достигнуть температурным модифицированием [1].

В качестве объектов исследования были выбраны выпускаемая в промышленном масштабе гетерогенная сильноосновная анионообменная мембрана МА-41 и ее модифицированные образцы. Исследуемые образцы мембран вначале подвергали химическому кондиционированию. Затем мембраны термостатировали при температуре 100 °С в дистиллированной воде в течение 50 ч.

Исследование электроконвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной проводили с использованием лазерно-интерферометрического динамического анализа. Эксперименты были проведены при горизонтальной ориентации электродиализатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация). Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос (оптические шумы) записывали в виде временных рядов и исследовали с применением Фурье-анализа, позволившего сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по всему времени записи колебательного процесса.

Для сильноосновных анионообменных мембран, подвергшихся температурному воздействию, выявлены различия в формировании концентрационного поля по сравнению с исходными образцами. Длительное воздействие повышенных температур приводит к уменьшению практически во всем диапазоне токов амплитуды (рис. 1) и средней частоты колебаний интерференционной полосы, максимальные значения которых характерны для экспериментальной мембраны МА-41П с менее сшитым ионообменником, минимальные – для более сшитой мембраны МА-41. Для мембраны МА-41П после нагревания при кратностях превышения предельной диффузионной плотности тока в диапазоне  $3,0 < i/i_{lim} < 12,0$  средняя частота колебаний была меньше по сравнению с кондиционированным образцом в  $1,5 \pm 0,1$  раз.

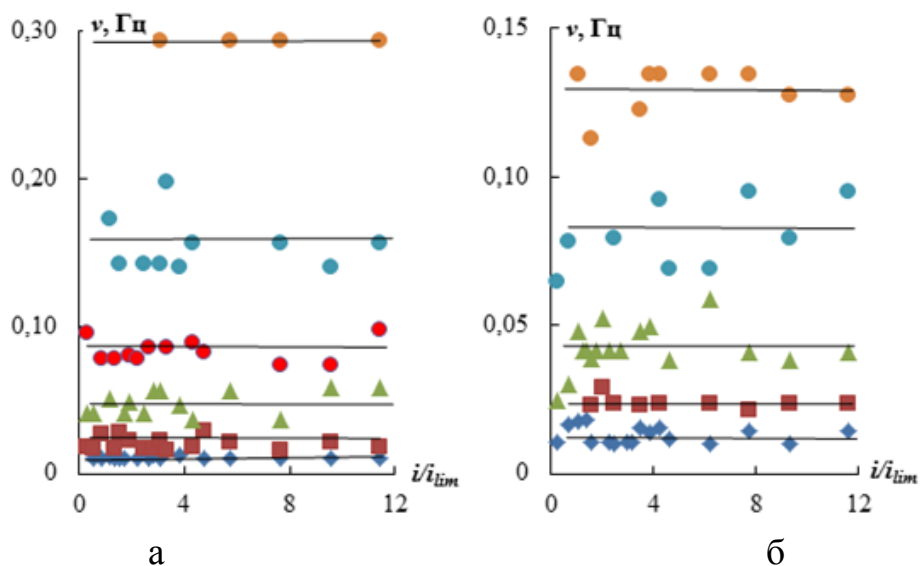


**Рис. 1.** Амплитуда колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с анионообменными мембранами при устойчивой стратификации системы в гравитационном поле;  $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $V = 1,3 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$  м. Образцы мембран после кондиционирования (а): 1 – МА-41, 2 – МА-41П; образцы мембран после термической обработки в воде при  $100^\circ\text{C}$  (б) в течение 50ч: 1\* – МА-41, 2\* – МА-41П

Причиной изменения флуктуационной картины профиля концентрации раствора на границе с сильноосновными мембранами после температурного воздействия на фоне роста их проводящей поверхности является трансформация четвертичных аминогрупп в третичные и вторичные [2], приводящая к усилению генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов в ходе гетеролитической реакции диссоциации воды и, соответственно, снижению интенсивности электроконвективной неустойчивости в растворе на межфазной границе. Этот факт подтверждает уменьшение параметра  $n$ , характеризующего согласно методологии фликкер-шумовой спектроскопии, развитой в работах С.Ф. Тимашева [3], переход движения жидкости от ламинарного к турбулизованному, по сравнению с кондиционированными образцами.

Частотные спектры шумов, полученные в результате Вейвлет-преобразования колебаний интерференционной полосы, представлены на рис. 3.40. Общим для полученных спектров являлось наличие низкочастотных колебаний, соответствующих именно конвективной колебательной неустойчивости. Согласно [4] наличие колебаний в диапазоне 0,1-0,2 Гц может быть связано с конвективным переносом вихрей с принудительной циркуляцией раствора. Различия для частотных спектров заключались в меньшем частотном составе колебаний для образца мембраны МА-41П после температурного воздействия (диапазон частот от 0,01-0,13 Гц) по сравнению с кондиционированным образцом (диапазон частот 0,01-0,29 Гц).





**Рис. 2.** Частотная составляющая спектров, полученная методом Вейвлет-преобразования флуктуаций интерференционной полосы в растворе на границе с анионообменной мембраной МА-41П до (а) и после (б) термической обработки при устойчивой стратификации системы в гравитационном поле;  $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$  М,  $V=1,3 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $h=2,0 \cdot 10^{-3}$  м

Результаты, полученные методом Вейвлет-анализа, подтверждают факт снижения интенсивности электроконвективного перемешивания в растворе на границе с мембраной МА-41П после температурного воздействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ  
(проект № 16-38-00572 мол\_а).*

### Список литературы

1. Акберова Э.М., Васильева В.И., Малыхин М.Д. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 3. С. 273-280.
2. Акберова Э.М., Колганов В.И., Коротков Д.В., Бабичев С.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. Вып. 5. С. 631-639.
3. Тимашев С. Ф., Григорьев В. В., Будников Е. Ю. // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 3. С. 554-561.
4. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., [et al.] // J. Membr. Sci. 2013. Vol. 447. P. 190–202.

## ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Артамонова М.Н., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., \*Новикова Л.А.,  
\*Бельчинская Л.И.

*Воронежский государственный университет, Воронеж, takrys@yandex.ru*  
*\*Воронежский государственный лесотехнический университет, Воронеж*

Одним из факторов, влияющих на избирательность сорбции компонентов, является гидратационная способность сорбента, которая определяется структурой пор, химической природой поверхности и внекаркасных катионов.

Исследовано влияние слабого импульсного магнитного поля (СИМП) на гидратационные свойства алюмосиликатов клиноптилолита (жесткая каркасная структура) и глауконита (глинистый минерал, глобулярная морфология). Методом изопиестирования изучены закономерности адсорбции паров воды на алюмосиликатах в широком интервале относительных давлений водяного пара (активности воды –  $a_w$ ). Наблюдаемое отличие в гидратационных свойствах исследуемых сорбентов может быть связано с природой и количеством внекаркасных катионов, величиной свободного объема и размером полостей и каналов в их структуре. Сорбционное отношение  $n_{кл}/n_{гл}$  (где  $n_{кл}$  и  $n_{гл}$  соответственно количество адсорбированной воды клиноптилолитом и глауконитом) в интервале  $a_w$  от 0.110 до 0.600 равно 1,7, что, очевидно, для клиноптилолита является следствием большей концентрации обменных катионов с одной стороны, и их лучшей доступности с другой. Более развитая пористость и поверхность клиноптилолита, в отличие от слабо набухающих слоистых минералов, проявляется в большей величине адсорбции в области высокой активности воды.

Эффект активации СИМП отражается в снижении способности алюмосиликатов адсорбировать молекулы воды во всем интервале ее активности. Значительное изменение в гидратационных свойствах клиноптилолита и глауконита отмечается в области низкой активности воды. При  $a_w = 0,200$  гидратационная способность клиноптилолита снижается в 8 раз, глауконита – в 2,5 раза. Установлено, что при одном и том же количестве адсорбированных алюмосиликатами молекул воды, их активность под действием СИМП возрастает. В области высокой активности воды действие СИМП приводит для клиноптилолита к увеличению адсорбции в 1,2 раза, глауконита – снижению в 1,4 раза.

Для описания изотерм адсорбции молекул воды клиноптилолитом и глауконитом применяли уравнение теории БЭТ в линейном виде, которое удовлетворительно описывает адсорбцию молекул воды

до  $a_w = 0,530$ . Снижение количества молекул воды, участвующих в образовании монослоя, для клиноптилолита в 4,7 раза, глауконита – 1,5 раза, а также величины теплоты адсорбции возможно связано с изменением энергетического состояния активных центров. Действие СИМП на структурные характеристики сорбентов, в большей степени выраженное для клиноптилолита, проявляется в уменьшении величины удельной поверхности. На ИК спектрах алюмосиликатов, активированных в СИМП, наблюдается снижение интенсивности и смещение полос поглощения, чувствительных к изменению состояния воды, в высокочастотную область спектра.

## 80

### ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИОНИТА НА ПОГЛОЩЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ИОНОВ НИКЕЛЯ (II)

Астапов А.В.<sup>1</sup>, Перегудов Ю.С.<sup>2</sup>, Тимкова А.В.<sup>2</sup>, Александров П.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", г. Воронеж, *solar\_al@mail.ru*

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий", г. Воронеж, *inorganic\_033@mail.ru*

Реакции в ионообменниках протекают при поглощении ими воды, вызывающей набухание сорбента. Возможность использования методов ионообменного разделения определяется особенностями структуры ионита и устойчивостью соединений, образующихся в фазе ионообменника с учетом закономерностей гидратации.

В данной работе изучены сорбция ионов никеля (II) и набухание никелевых форм ионообменных волокон ВИОН КН-1, ФИБАН Х-1 и ВИОН КС-3, содержащими в составе карбоксильные, иминодиуксусные и сульфогруппы соответственно. Исследование набухания проводили изопиестическим и дериватографическим методами. Сорбцию ионов никеля (II) проводили в статических условиях методом переменных концентраций при температуре 298, 318 и 338 К.

Вид изотерм сорбции свидетельствует о том, что поглощение ионов  $Ni^{2+}$  осуществляется главным образом за счет взаимодействия их с функциональными группами всех исследованных волокон. Необменные взаимодействия не вносят значительного вклада в сорбцию катионов никеля. Повышение температуры увеличивает концентрацию ионов никеля в фазе всех волокон при сопоставимых концентрациях в растворе. Предельная емкость волокон по ионам никеля изменяется в ряду:

ВИОН КС-3 < ФИБАН Х-1 < ВИОН КН-1

Сравнение полученных изотерм сорбции паров воды позволяет расположить никелевые формы исследованных волокон в порядке возрастания сорбции воды: ФИБАН Х-1 < ВИОН КС-3 < ВИОН КН-1. На основе изопиест были вычислены значения энергии Гиббса набухания волокон. Дериватографические исследования позволили установить соотношение в ионите воды различной степени связанности (таблица).

| Волокно   | Содержание воды различной степени связанности, % |                 |                 |
|-----------|--|-----------------|-----------------|
|           | слабосвязанной                                   | среднесвязанной | прочносвязанной |
| ФИБАН Х-1 | 46   | 37              | 17              |
| ВИОН КН-1 | 41   | 33              | 26              |
| ВИОН КС-3 | 60   | 22              | 18              |

Таким образом, показано влияние типа волокна на сорбцию ионов никеля (II) и поглощение растворителя.

## 81

### СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Занозина И.И.<sup>1,2</sup>, Бабинцева М.В.<sup>1</sup>, Спиридонова И.В.<sup>1</sup>, Занозин И.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт  
по нефтепереработке», г.Новокуйбышевск,

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «СамГТУ», Самара

*babintsevamv@svniinp.ru*

Ежегодно увеличиваются объемы потребления смазочных материалов и, следовательно, происходит увеличение объемов отработанных масел (ОМ). Одной из основных проблем ресурсосбережения в энергетике является регенерация масел. Наиболее эффективным способом утилизации является регенерация ОМ, с целью полного восстановления их первоначальных свойств. Применение усовершенствованных технологий регенерации масел дает возможность получать базовые масла, по качеству идентичные свежим, причем выход масла в зависимости от качества сырья составляет 80-90%.

Одним из эффективных и простых в технологическом оформлении способов очистки масел является адсорбционная очистка. Для регенерации масел широко применяются различные сорбенты, т.к. при регенерации сорбентами из отработанного масла удаляется значительная часть смолистых веществ, кислот, образовавшихся в результате старения масла в процессе эксплуатации.

Действие сорбента основано на их способности адсорбировать и удерживать на поверхности некоторые продукты старения, таких как

асфальтены, смолистые вещества, органические кислоты и др., присутствие которых в маслах нежелательно.

В данной работе представлены результаты по подбору эффективного сорбента, который является основным составляющим в реализации метода адсорбционной очистки при регенерации ОМ. Как известно, метод адсорбционной очистки основан на способности некоторых веществ избирательно поглощать органические и неорганические соединения, находящиеся в масле – асфальто-смолистые и кислотные соединения. В качестве объекта исследования для проведения адсорбционной очистки служило отработанное турбинное масло Тп-22С, прошедшее предварительную очистку от воды и шлама на установке УГО 1000У. В качестве сорбентов были выбраны: сорбент АС-230Ш, силикагель технический КСМГ и АСК (ГОСТ 3956-76), эти сорбенты обладают высокой термической стабильностью, что дает возможность их многократного использования.

Адсорбционную очистку осуществляли перколяционным способом - очищаемое масло пропускается через подготовленный адсорбент. Перед применением вышеуказанных сорбентов, подвергали активации термической обработкой – сорбенты прокаливали при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов. Оптимальная температура проведения очистки, согласно литературным данным, была выбрана  $60-65^{\circ}\text{C}$  [1]. В таблице 1 приведены физико-химические свойства отработанного масла и очищенного в сравнении с свежим маслом Тп-22С.

Как видно из данных, приведенных в табл.1, масло, по химическому составу, практически полностью восстановилось – смолистых уменьшилось до 0,5-0,1%, ароматических углеводородов до 18,7-23,6%.

На основании проведенных экспериментальных работ по выбору сорбента для регенерации отработанных турбинных масел установлено, что более эффективным сорбентом является адсорбент синтетический алюмосиликатный АС-230Ш.

При использовании этого сорбента и сравнении показателей регенерируемого масла с показателями товарного, таких как кислотное число, вязкость, температура вспышки, температура застывания, плотность, установлено, что они соответствуют требованиям качества. Таким образом, предложенная технология сорбционной регенерации отработанных нефтепродуктов восстанавливает в товарных маслах основные физико-химические характеристики, что делает возможным повторное использование масла.

### **Список литературы**

Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Изд-во «Химия», 1970. – 303 с.

**Таблица 1.** Характеристика объектов исследования

| Показатель  | Метод           | Свежее<br>масло<br>Тп-22С | Отрабо-<br>танное<br>масло | Очищенное на сорбенте |       |             |
|---|-----------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------|-------|-------------|
|   |                 |                           |                            | АСКГ                  | МСМГ  | АС-<br>230Ш |
| Плотность при<br>20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>                       | ГОСТ<br>3900    | 868,6                     | 867,6                      | 865,1                 | 867,9 | 868,2       |
| Влага, мг/кг  | ГОСТ Р<br>54284 | 36<br>(~0,004%)           | 56                         | 22                    | 46    | 28          |
| Кислотное число,<br>мг КОН/г масла  | ГОСТ<br>11362   | 0,06                      | 0,46                       | Отс                   | 0,04  | 0,03        |
| Цвет, ед ЦНТ  | ГОСТ<br>20284   | 2,0                       | 8,0                        | 1,5                   | 3,5   | 3,0         |
| Кинематическая<br>вязкость при 40 <sup>0</sup> С,<br>мм <sup>2</sup> /с     | ГОСТ<br>33      | 31,94                     | 30,12                      | 30,06                 | 30,67 | 31,86       |
| Температура<br>вспышки,<br>определяемая в<br>открытом тигле, <sup>0</sup> С | ГОСТ<br>4333    | 198                       | 190                        | 196                   | 192   | 198         |
| Углеводородный<br>состав, % мас:  | МИ              |                           |                            |                       |       |             |
| Парафино-<br>нафтяные   |                 | 76,7                      | 66,5                       | 81,2                  | 73,0  | 76,1        |
| Ароматические   |                 | 23,1                      | 31,9                       | 18,7                  | 26,5  | 23,6        |
| Смолы   |                 | 0,2                       | 1,6                        | 0,1                   | 0,5   | 0,3         |
| Выход очищенного<br>масла, % масс   |                 | -                         | -                          | 28                    | 62    | 92          |
| Соотношение –<br>сырье : адсорбент  |                 |                           |                            | 8:1                   | 5:1   | 10:1        |

## 82

## ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ СОРБЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ АМИНОКИСЛОТ И МИНЕРАЛЬНЫХ ИОНОВ

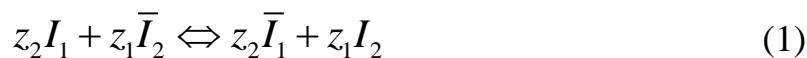
Башлыкова О.Ю., Хохлова О.Н., Васильева Е.Е., Хохлов В.Ю.  
*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

Многокомпонентные ионообменные системы интересны тем, что к одному и тому же составу сорбента можно прийти различными путями. В идеальных системах предполагается независимость псевдобинарных обменов, однако реально существует взаимное влияние компонентов - совместный транспорт и конкуренция за сорбционные места. Участие аминокислот в подобных системах осложняется возможностью их перезарядки, ассоциации в растворе и сорбенте, протекания сверхэквивалентной сорбции. Разделение ионообменной и необменной составляющих сорбции в подобных системах представляет сложную практическую и теоретическую задачу.

В работе исследовано трехкомпонентное равновесие на анионообменнике АВ-17-2П Cl-ОН-аминокислота (триптофан, фенилаланин). Рассмотрено поглощение органо-минеральных растворов при различном стартовом составе фаз: моноионная Cl-форма сорбента + аминокислота + NaOH и моноионная OH-форма сорбента + аминокислота + NaCl.

Получены изотермы сорбции аминокислот, из величины поглощения вещества сорбентом выделены ионообменная и сверхэквивалентная составляющие сорбции. Установлено, что в случае сорбции органо-минеральной смеси на Cl-форме сорбента обмен минеральные ионы практически полностью подавляется обменом Cl-AK, а на OH-форме обмен OH-Cl и OH-AK соизмеримы из-за необходимости перезарядки аминокислоты в анион в последнем случае.

Термодинамическое описание ионного обмена и сверхэквивалентной сорбции проведено на основе представлений о стехиометричности обоих процессов, что для ионного обмена (1) является основополагающим, а для сверхэквивалентной сорбции предложено использовать в [1,2], при этом ионообменно закрепленный ион аминокислоты является сорбционным центром для закрепления необменно поглощенной частицы цвиттерлита (2).



где,  $\beta$  - стехиометрический коэффициент необменной сорбции,  $\bar{I}_3$  - образующийся ассоциат типа  $\bar{I}_3 \equiv \overline{I_1(I_1)}_\beta$ .

Наиболее информативными характеристиками хода сорбции являются дифференциальные энергии Гиббса, энтальпии и энтропии, относящиеся к ионообменнику определенного состава. В работе рассчитаны дифференциальные энергии Гиббса ионного обмена (3) и необменного поглощения (4)

$$\Delta G_{\bar{n}.o.} = -RT \ln \tilde{K}_{u.o.} + RT \ln \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} \quad (3),$$

где  $\tilde{K}_{u.o.}$  - исправленный коэффициент равновесия псевдобинарных обменов ОН-Сl, Сl-ОН, ОН-АК, Сl-АК;  $\bar{c}_1, \bar{c}_2$ ,- концентрации входящего и исходного иона в сорбенте.

$$\Delta G_{\bar{n}.необм} = -RT \ln \tilde{K}_{необм} + RT \ln \frac{\bar{c}_{АК.необм}}{\bar{c}_{АК.u.o.}} \quad (4),$$

где  $\tilde{K}_{необм}$  - исправленный коэффициент равновесия необменного поглощения аминокислоты;  $\bar{c}_{АК.u.o.}$  и  $\bar{c}_{АК.необм}$  - концентрации ионообменно закрепленной аминокислоты и ассоциата аминокислоты в сорбенте.

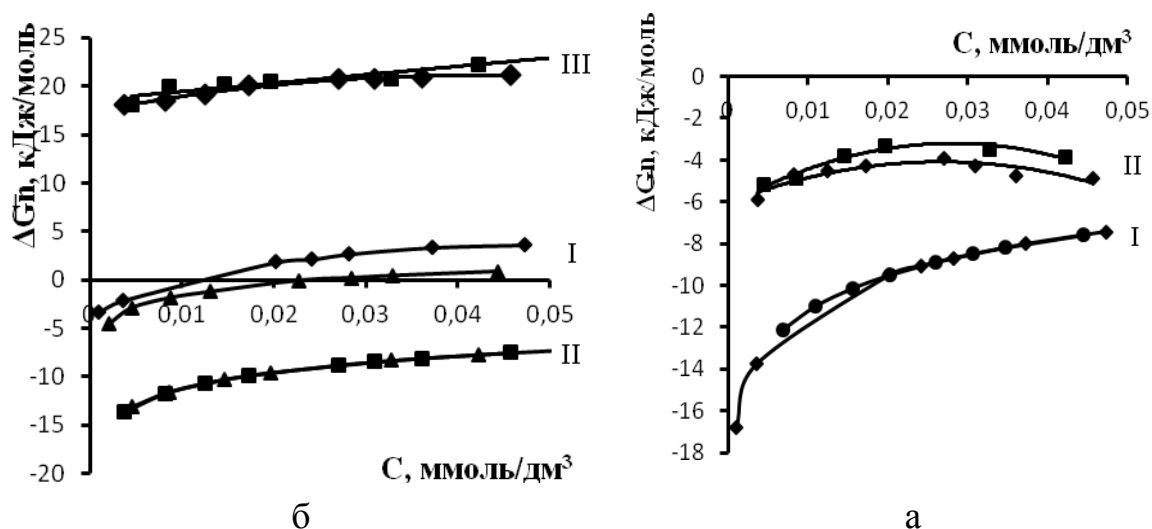
На рисунке 1 представлены зависимости изменения дифференциальных энергий Гиббса от равновесной концентрации аминокислоты. Как видно из рис. 1а, обмен Сl-АК характеризуется более положительными энергиями сорбции, чем обмен ОН-АК и зависит от природы аминокислоты. Обмен ОН-АК является энергетически более выгодным, поскольку при перезарядке в фазе сорбента из биполярного иона в анион образуется вода. Этот процесс практически не зависит от природы аминокислоты, поскольку рК функциональных групп являются приблизительно одинаковыми, и преобладающий вклад в энергию вносит образование воды.

Нарастание  $\Delta G$  в процессе сорбции связано с ухудшением доступности функциональных групп анионообменника для ионного обмена.

Дифференциальные энергии обмена минеральных ионов ОН-Сl рис. 1а имеют положительные значения, незначительно увеличивающиеся с ростом концентрации и не отличаются для систем с участием триптофана и фенилаланина.

Необменная сорбция аминокислот характеризуется отрицательными значениями величин  $\Delta G$  во всем исследуемом диапазоне концентраций, слабо зависит от природы аминокислоты, т.к. закрепление происходит по одному механизму, и имеет большие значения при сорбции на ОН-форме сорбента.





**Рис.1.** Дифференциальные энергии Гиббса ионного обмена (I) Cl-АК, (II) ОН-АК, (III) ОН-Cl (а), и сверхэквивалентного поглощения (I) на Cl-форме, (II) на ОН-форме сорбента (б)

### Список литературы

1. Хохлова О.Н. Применение термодинамического подхода к описанию сверхэквивалентной сорбции веществ ионообменниками / О.Н. Хохлова // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7-8. – С. 1247-1250.
2. Хохлова О.Н. Термодинамическое описание сверхэквивалентной сорбции ионообменниками. Теоретические основы / О.Н. Хохлова // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7-8. – С. 1243-1246.

## 83

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИОНООБМЕННОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ АМИНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Бондарева Л.П., Ильина А.Ю., Русина Е.В.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж. E-mail: larbon@mail.ru*

Индивидуальные аминокислоты широко востребованы в современных пищевых и фармацевтических производствах: разнообразные пищевые добавки (в детское питание, рацион спортсменов и т.д.) и фармакологические препараты нового поколения с аминокислотами в качестве активных компонентов. В процессах микробиологического и химического синтеза смеси аминокислот загрязняются минеральными компонентами. В воде аминокислоты находятся в виде комплексов с металлами.

Традиционным методом выделения аминокислот является лигандообменная хроматография. При выборе катиона

для лигандообменной хроматографии необходимо учитывать, насколько прочно он связывается с ионообменником, являющимся неподвижной фазой. Обычно используемый в качестве ионита сульфированный полистирол удерживает медь (II) недостаточно прочно, в связи с чем, она легко вытесняется другими катионами. По этой причине катионами меди (II) заряжают хелатообразующие ионообменники, которые достаточно прочно удерживают эти ионы. В этом случае разделение смеси веществ, происходит за счет различия в константах комплексообразования веществ и коэффициентах распределения комплексов.

В работе установлены условия выделения глицина,  $\alpha$ -аланина и D,L-лейцина из водных растворов, содержащих их комплексные соединения с медью. В качестве сорбентов использованы иминокарбоксильный Purolite S930 и аминофосфоновый Purolite S950 полиамфолиты в натриевой формах. В растворах контролировались водородный показатель, содержание катионов меди (II) и аминокислот.

При взаимодействии катионов аминокислот с иминокарбоксильным полиамфолитом во внешнем растворе происходит повышение pH, появляются биполярные ионы аминокислот, взаимодействующие с катионами меди (II), и образуется протонированное соединение меди (II). Константа устойчивости комплексного соединения меди с иминокарбоксильными группами ионообменника меньше, чем меди (II) с аминокислотами в слабокислом растворе, поэтому происходит элюирование катионов меди в кислый раствор, а ионитный комплекс практически не образуется. Иная ситуация выявлена при взаимодействии Purolite S930 с биполярными ионами аминокислот. Катионы металла выделяются в раствор в следовых количествах. При условии, что сорбент находится в координационно-ненасыщенном состоянии, существует возможность образования ионитных комплексов, что обуславливает возможность удаления меди (II) из аминокислотного раствора.

В системе с аминофосфоновым ионообменником Purolite S950 в кислых и нейтральных растворах формируются смешаннолигандные комплексы аминокислот в фазе сорбентов, в щелочных растворах – ионитный комплекс разрушается, происходит элюирование катионов меди (II) в раствор. Коэффициент распределения аминокислоты между ионообменниками и водным раствором имеет максимальное значение при условии формирования смешаннолигандных комплексов.

Изучено распределение как аминокислот, так и катионов меди между иминокарбоксильным ионообменником и водным раствором с различным pH. Коэффициенты распределения аминокислот в присутствии катионов меди имеют во всем интервале pH низкие значения, увеличивающиеся от 0,2 при pH 2 до 1,2 при pH 8. Коэффициенты распределения меди возрастают от 0,9 при pH 2 до 8 при pH 11. Разделения катионов меди

и аминокислот можно достичь уже при рН 8, поскольку коэффициенты распределения различаются на порядок.

Для выделения аминокислот из комплексов с катионами меди (II) целесообразно использовать иминокарбоксильным ионообменник в натриевой форме. Проведено выделение глицина,  $\alpha$ -аланина и D,L-лейцина из водного раствора с рН 8 в лабораторных ионообменных колонках высотой 23 см и диаметром 0,7 см. Установлено, что элюат лейцина не содержит катионов меди. Форма хроматографических пиков и время удерживания зависят от типа изотермы сорбции. Для полученных пиков характерен размытый задний фронт, обусловленный выпуклой формой изотерм сорбции.

Таким образом, на закомплексованном полиамфолите как и на комплексообразующем катионообменнике возможно образование новых сорбционных центров, которые проявляют себя при сорбции аминокислот. Разрушение ионитного комплекса происходит более сильным, чем лигандные группы сорбента, донором электронов или более сильным, чем ионы закомплексованного металла, акцептором электронов. Образование координационно-ненасыщенных лигандных групп ионообменника предопределяется введением в фазу сорбента компонента, содержащего акцептор электронов, например, подвижного иона водорода.

## 84

### ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ В КОНЦЕНТРИРУЮЩИХ ПАТРОНАХ

Бондарева Л.П., Загоруйко Е.А., Чесноков А.И.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», г. Воронеж. E-mail: larbon@mail.ru*

Надежное математическое описание динамики ионообменной сорбции позволяет прогнозировать поведение системы ионообменник-раствор при разных сочетаниях основных параметров, влияющих на эффективность поглощения – скорости потока, концентрации сорбтива, высоты слоя ионообменника, среднего размера зерна ионообменника и др. – без проведения дополнительного эксперимента. Сложность задачи состоит в отсутствии общепринятой теоретической модели динамики сорбции, которая бы в равной степени была применима ко всем сорбционным системам. Связано это, прежде всего, со сложностью самого ионообменного процесса в двухфазной системе, протекающего через ряд последовательных стадий (диффузионный перенос сорбируемого иона из объема жидкости к поверхности раздела фаз, перенос в твердой фазе, химическое взаимодействие иона с функциональной группой

ионообменника), и нелинейным характером равновесной зависимости концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента.

В работе предложено описание динамики ионного обмена в колонне с неподвижным слоем сорбента, основанное на модернизированной модели Томаса, учитывающей полное диффузионное сопротивление и нелинейный характер зависимости равновесных концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента. При этом сорбция рассматривается как массообменный процесс, осложненный гетерогенной химической реакцией. Расчет выходных кривых сорбции по модели Томаса осуществляли по уравнению

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J\left(\frac{n}{k}, nT\right)}{J\left(\frac{n}{k}, nT\right) + \left[1 - J\left(n, \frac{nT}{k}\right)\right] \exp\left[\left(1 - \frac{1}{k}\right)(n - nT)\right]},$$

где  $c$  – текущая концентрации сорбтива;  $n$  – безразмерная высота слоя,  $n = \frac{\chi a x}{v \varepsilon}$ ;  $\chi$  – кинетический коэффициент, учитывающий диффузионный перенос во взаимодействующих фазах;  $a$  – удельная поверхность ионита;  $v$  – средняя скорость течения раствора в каналах слоя;  $T$  – безразмерное

время контакта ионообменника с раствором,  $T = \frac{v \varepsilon c_0}{x q_{\max}} \Theta$ ; математические свойства функции  $J(\alpha, \beta)$  и ее значения для разных  $\alpha$  и  $\beta$  приведены в литературе.

Необходимым условием применения модели является достаточно надежная оценка кинетического коэффициента  $\chi$ , связанного с коэффициентом переноса сорбируемого компонента в каналах слоя (массоотдача в растворе) и в зернах сорбента (массоотдача в твердой фазе). Для расчета коэффициента массоотдачи в жидкости использована модель одномерного капиллярного течения, коэффициенты массоотдачи в фазе сорбента для различных систем рассчитывали по значениям коэффициентов диффузии.

Модель ранее успешно применена для расчета выходных кривых сорбции в колонне, не сопровождающейся существенным изменением размера зерен  $d_3$  сорбента, например, при сорбции ионов  $\text{Ni}^{+2}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на катионообменнике Purolite S950 в натриевой форме. В работе поставлена задача рассчитать выходные кривые концентрирующем патроне, то есть колонке малого размера. Если при переходе сорбента из одной ионной формы в другую происходит заметное изменение  $d_3$ , что, в свою очередь, вызывает соответствующие изменения высоты  $x$  и порозности  $\varepsilon$  слоя, погрешность расчета по модели, как показали расчеты (рис. 1), может быть существенной.

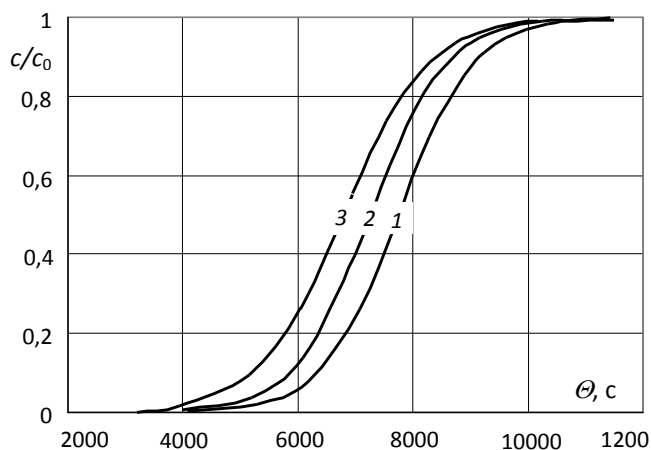


Рис. 1. Результаты расчета выходных кривых сорбции по модели Томаса при изменении  $d_3$  на: 1 – 0 %; 2 – 10 %; 3 – 20 %

В качестве объекта исследования для оценки влияния среднего размера зерен ионообменника на результаты расчета выходных кривых сорбции по модели Томаса выбран аминокислотный полиамфолит Purolite S950. Предварительно методом цифрового микрофотографирования в оптическом диапазоне был измерен средний размер зерен Purolite S950 в различных ионных формах (Табл. 1).

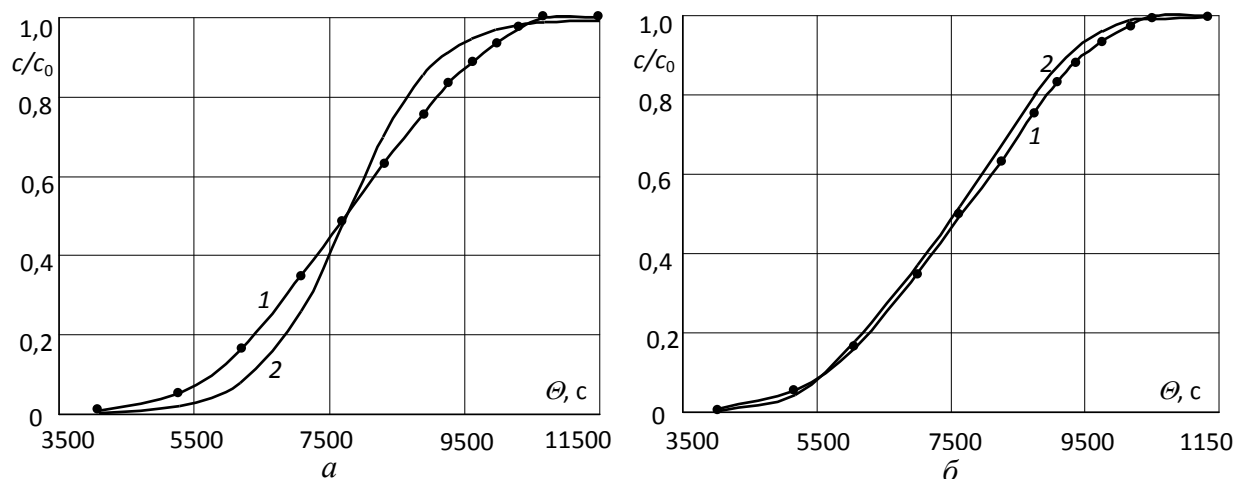
**Таблица 1.** Результаты цифрового микрофотографирования зерен полиамфолита Purolite S950 в различных ионных формах

| Ионная форма Purolite S950 | $H^+$ | Ala (аланин) | $Cu^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Na^+$ |
|----------------------------|-------|--------------|-----------|-----------|--------|
| Средний диаметр зерна, мкм | 640   | 672          | 700       | 710       | 880    |

Из таблицы 1 видно, что при сорбции ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  на Purolite S950 ( $OH^-$ ) изменение  $d_3$  составляет ~ 20 %, изменение объема зерен при этом достигает 49 %. Для экспериментального исследования выбрана система: Purolite S950 ( $OH^-$ ) – ионы  $Ni^{2+}$ . Во время эксперимента через определенные промежутки времени дополнительно измеряли высоту слоя  $x$  ионообменника в колонне; сжатие слоя составило 12 %. Экспериментальная и расчетная (без поправок на изменение  $d_3$ ) выходные кривые представлены на рис. 2, а.

Получены математические зависимости изменения  $d_3$  с течением времени сорбции для исследуемой системы, а также уравнения, связывающие высоту и порозность слоя сорбента с  $d_3$ . Уравнения введены в модель. Выполнен расчет выходной кривой по модернизированной модели с учетом поправок на изменение  $d_3$  (рис. 2, б).

Сравнение экспериментальной и расчетной кривой подтверждают вывод о необходимости учета изменения размера зерна ионообменника при смене его ионной формы в процессе сорбции в расчетах выходных кривых по модели Томаса.



**Рис. 2.** Экспериментальная 1 и расчетная 2 выходные кривые сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  на Purolite S950 (Na) при  $c_0 = 0,18$  моль/дм<sup>3</sup> и  $L = 1,25 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с: а – без поправок на изменение  $d_3$ ; б – с поправками на изменение  $d_3$

## 85

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГОМОГЕННОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ *in situ*

Бутыльский Д.Ю.<sup>1</sup>, Мареев С.А.<sup>1</sup>, Ларше К.<sup>2</sup>, Даммак Л.<sup>2</sup>,  
Письменская Н.Д.<sup>1</sup>, Никоненко В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,  
*dmitrybutylsky@mail.ru*

<sup>2</sup>Институт химии и материалов Париж-Восток, г. Тье, Франция

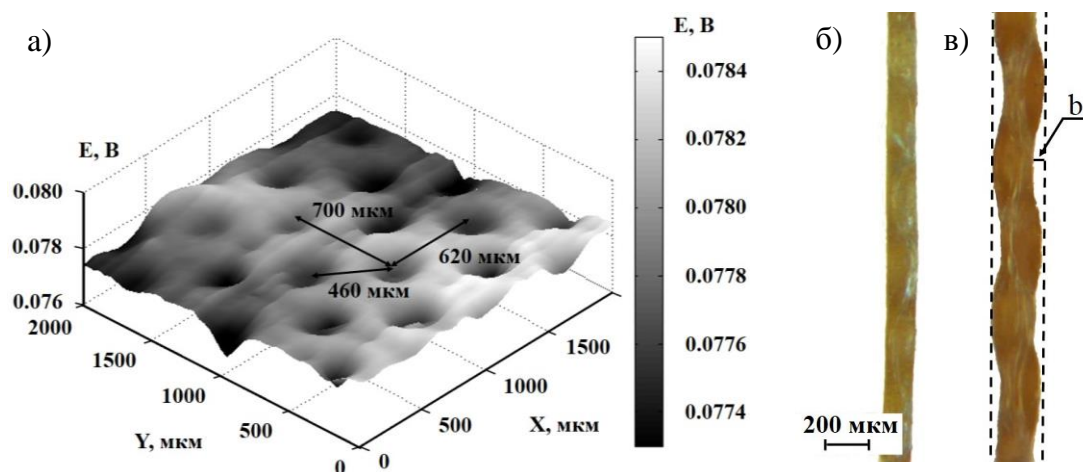
Ионообменные мембраны (ИОМ) широко используются во многих приложениях, таких как опреснение воды, топливные элементы, датчики и т.д. Исследование влияния морфологии поверхности на электрохимические характеристики ИОМ представляет фундаментальный и практический интерес как для электродиализа, микрофлюидики и обратного электродиализа, так и для других направлений. Профилирование мембраны позволяет существенно увеличить скорость массопереноса за счет увеличения площади рабочей поверхности и улучшения гидродинамических условий. Более того, электроконвективное перемешивание становится более эффективным благодаря увеличению тангенциальной составляющей объемной электрической силы, приложенной к области пространственного заряда в обедненном слое [1].

Известно, что поверхность ИОМ не является идеально гладкой [2]. Традиционными методами определения степени геометрической неоднородности поверхности мембраны являются оптическая интерферометрия [2], сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [3] и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [4]. Такие традиционные методы, как СЭМ и АСМ, применимы только к сухим мембранам. Однако зачастую интерес представляют параметры геометрической неоднородности набухших мембран, которые, в свою очередь, толще и длиннее, чем сухие [5]. Поэтому данные методы будут давать искаженные результаты.

В нашей работе представлены результаты исследования геометрической неоднородности гомогенной ионообменной мембраны в набухом состоянии с помощью метода сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ) [6].

В качестве объекта исследования была выбрана гомогенная катионообменная мембрана Neosepta CMX. Эта мембрана изготовлена «пастовым» методом и считается однородной по химическому составу.

Все исследования проведены в 0.02 М растворе NaCl при постоянной плотности тока  $0.4 j_{lim}$ .



**Рис. 1.** Топография распределения скачка потенциала вблизи поверхности мембраны CMX (а), оптические фотографии среза сухой (б) и набухшей (в) мембраны CMX.

Минимумы и максимумы в картах распределения потенциала (Рис. 1а) соответствуют «холмам» и «долинам» на поверхности мембраны, соответственно. Было обнаружено, что поверхность CMX не гладкая, а волнистая, как показано на рис. 1в.

Результаты исследования методом СЭХМ (Рис. 1а) показывают, что поверхность набухшей мембраны CMX имеет повторяющиеся «холмы» и «долины» с расстоянием между вершинами двух «холмов» около 620 мкм в направлении X и 700 мкм в направлении Y (Рис.1а); расстояние между вершинами двух ближайших «холмов» составляет 460 мкм. Оптические микрофотографии поперечного сечения мембран позволяют оценить амплитуду кривизны  $b$  сухой (Рис. 1б) и набухшей мембраны

(Рис.1в). Величина  $b$  составляла  $30 \pm 10$  мкм для сухой и  $80 \pm 10$  мкм для набухшей мембраны [7].

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-08-01538 А).*

### Список литературы

1. Mishchuk N.A. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 18, 2. (2013) 137.
2. Güler E., van Baak W., Saakes M. et al. // J. of Membr. Sci. 455 (2014) 254.
3. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V. et al. // J. of Colloid and Interface Sci. 285. (2005) 247.
4. Krisilova E.V., Eliseeva T.V., Oros G.Y. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 47, 1. (2011) 39.
5. Helfferich F. // McGraw-Hill. New York. (1962).
6. Bard A.J., Mirkin M.V. // CRC Press. (2012).
7. Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V.V. et al. // Petrol. Chem. 56, 11. (2016) 1006.

## 86

### ИЗУЧЕНИЕ МАРШРУТА КАСКАДНОЙ РЕАКЦИИ 1,2-ДИАМИНО-4-ФЕНИЛИМИДАЗОЛА, 1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА И ОРТОФОРМИАТА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Вандышев Д.Ю., Шихалиев Х.С., Потапов А.Ю.

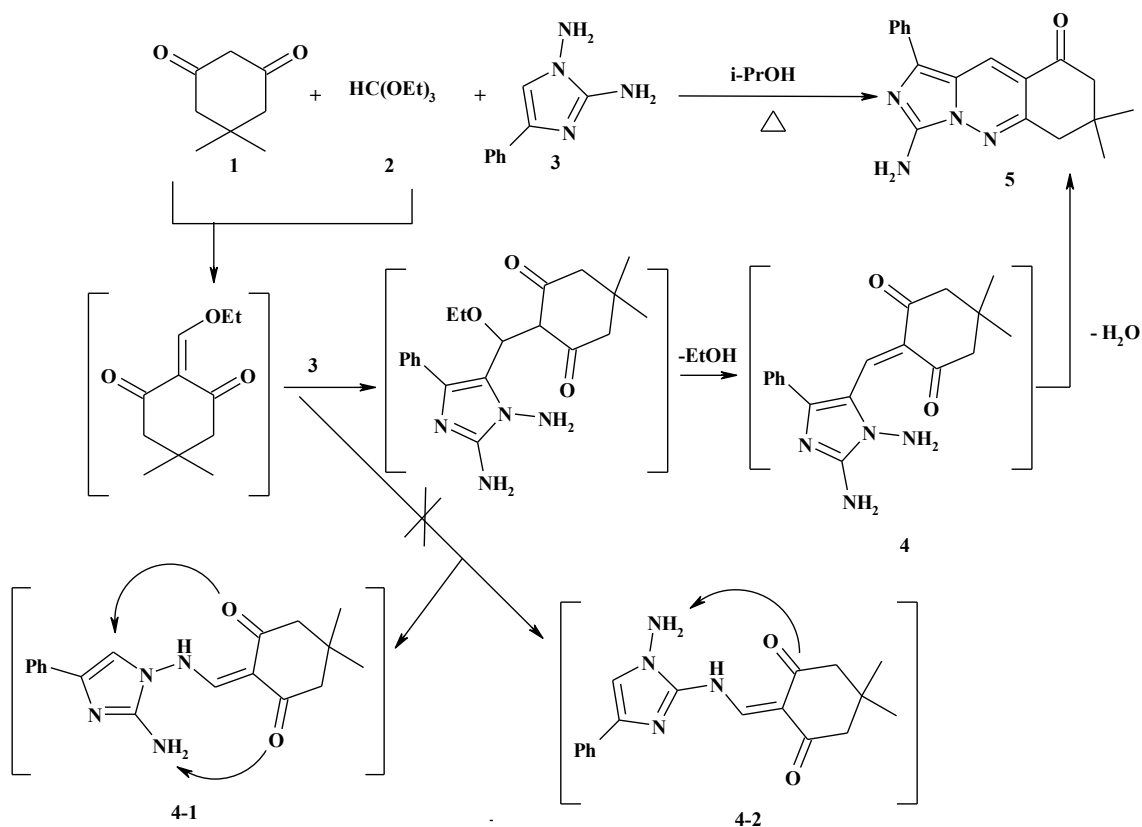
*Воронежский государственный университет, г. Воронеж,*

*E-mail: francy\_2007@mail.ru*

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии совмещенной с масс-спектрометрией изучен маршрут трехкомпонентной реакции между 1,2-диамино-4-фенилимидазолом, 5,5-диметилциклогександионом и триэтилортоформиатом.

Предполагается, что димедон реагирует с ортоэфиром с образованием этоксиметиленового производного (схема 1), которое взаимодействует с диаминоимидазолом по СН-фрагменту. Образовавшийся интермедиат **4** претерпевает внутримолекулярную конденсацию по амионгруппе гидразинового фрагмента и по одному из карбониллов циклогександиона с образованием конечного продукта **5**. Однако следует отметить, что на основании литературных данных, в изучаемом взаимодействии возможно образование альтернативных продуктов через линейно связанные продукты **4-1** и **4-2**.



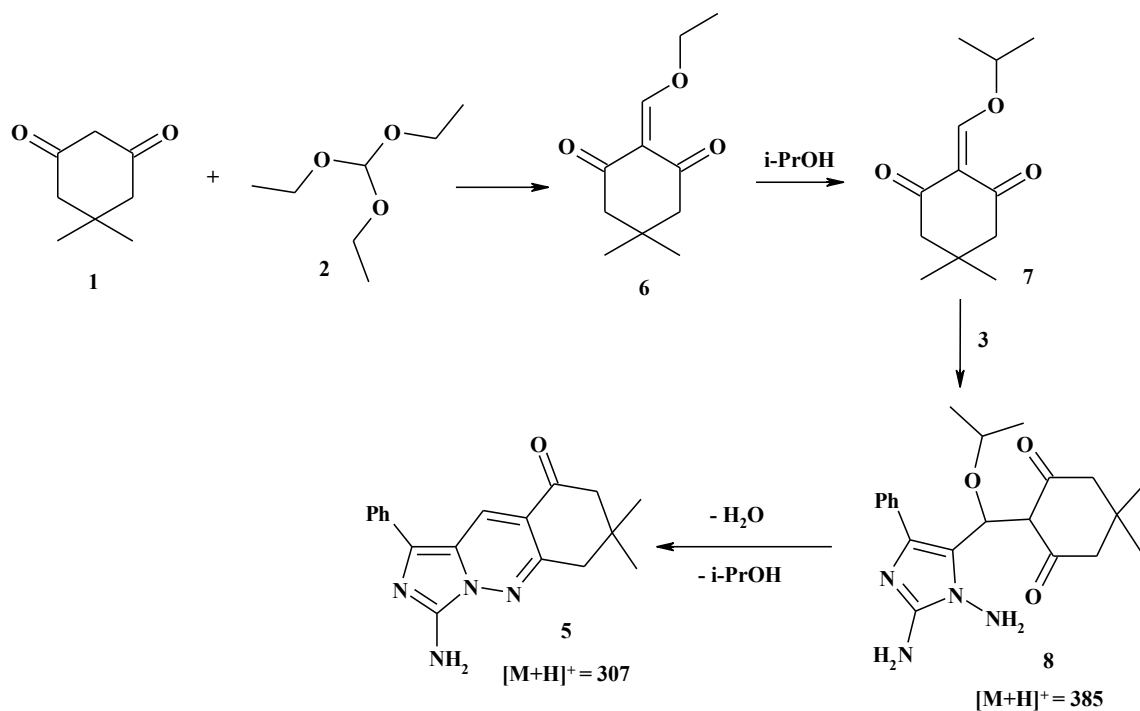


**Схема 1.**

Исследуемая нами реакция протекала в изопропиловом спирте в течение двух часов. ВЭЖХ/МС анализ в сочетании с УФ детектированием проводился путем фиксирования масс продуктов и полупродуктов реакции. Пробы отбирались из реакционной массы через определенные промежутки времени: 0, 10, 60 и 120 минут.

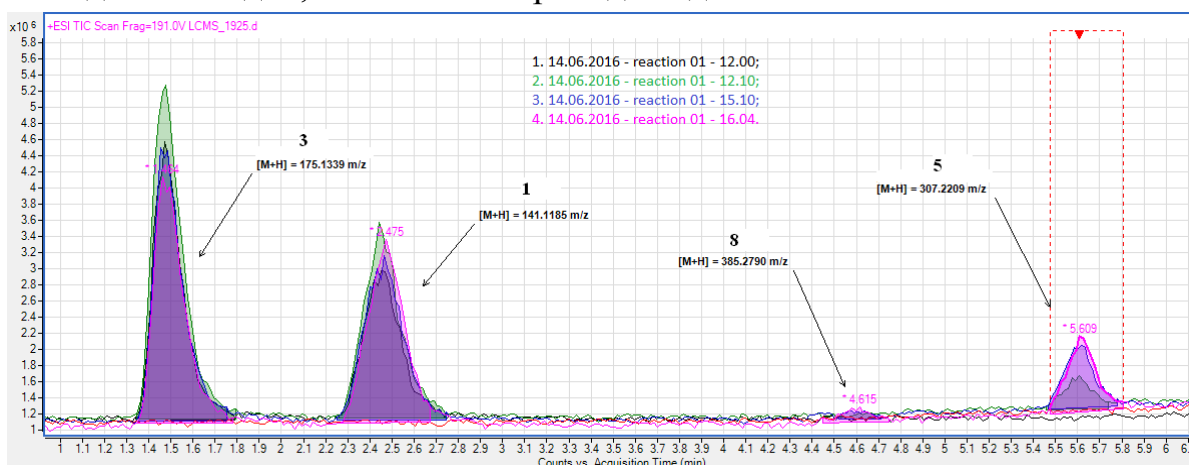
На приведенной ниже хроматограмме (рис. 1) можно увидеть, что в ходе процесса помимо исходных реагентов фиксируются пики возможных интермедиатов и продукта реакции, имеющих массу протонированного иона 385 и 307 соответственно.

Исходя из условий проведения реакции для соотношения масс образующихся соединений, нами было сделано предположение, что в реакции образующееся этоксиметиленпроизводное димедона **6** претерпевает стадию перегидрирования изопропиловым спиртом с образованием **7** и присоединяется по кратной связи к СН-фрагменту имидазола, формируя соединение **8** (схема 2). Далее происходит внутримолекулярная циклизация **8** с отщеплением молекулы пропанола-2 и воды, приводя, таким образом, к конечному продукту **5**.



## Схема 2.

Установлено, что при смешивании реагентов и кипячении в течение 10 минут в реакционной массе сразу начинает образовываться интермедитат **8** при 4.646 мин и продукт реакции – 3-амино-7,7-диметил-1-фенил-7,8-дигидроимидазо[1,5-*b*]циннолин-9(6H)-он при 5.608 мин **5**. С течением времени, концентрация исходных реагентов и **8** начинает уменьшаться. После двух часов кипячения в реакционной массе фиксируются пики конечного продукта **5** при 5.609 мин, линейного производного **7** при 4.615 мин и исходные компоненты. Необходимо отметить, что после двухчасового кипячения имидазоциннолин **5** начинал выпадать в осадок, что мешало проводить дальнейший анализ.



**Рис. 1.** Интегрированная сканированная хроматограмма полного ионного тока реакционной смеси.

Структура образующегося продукта **5** была подтверждена данными ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, а так же рентгеноструктурным анализом.

Таким образом методом LCMS установлено, что реакция протекает через образование 2-[(1,2-диамино-4-фенилимидазол-5-ил)(1-алкокси)метил]-5,5-диметил-1,3-циклогександиона, который после внутримолекулярной циклизации превращается в 3-амино-7,7-диметил-1-фенил-7,8-дигидроимидазо[1,5-b]циннолин-9(6H)-он.

## 87

## ВЛИЯНИЕ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕЖЁСТКИХ МОЛЕКУЛ

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.

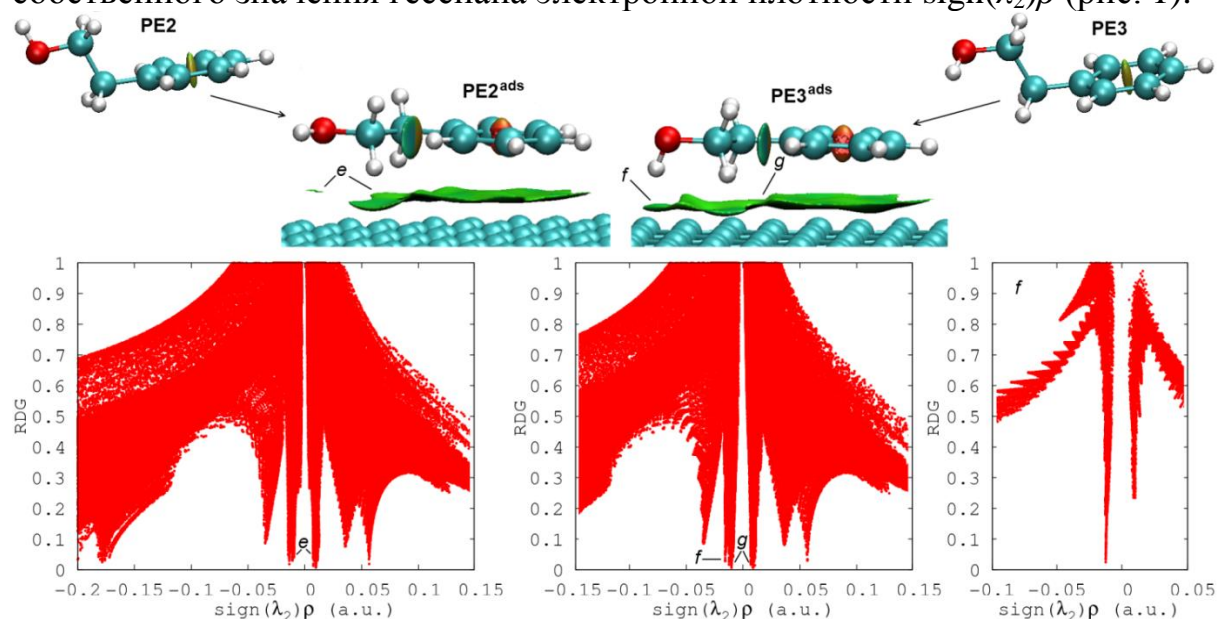
*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С. П. Королева, г. Самара, e-mail: varf2@ssau.ru*

В настоящей работе представлены наиболее значимые результаты исследований хроматографического поведения органических молекул, склонных к образованию водородной связи, в условиях газо-адсорбционной хроматографии. Рассчитаны значения константы Генри  $K_{1,c}$  стабильных конформеров этих веществ.

Известно, что водородные связи сказываются на любом физико-химическом свойстве молекулы, поэтому влияние этого вида нековалентного взаимодействия следует учитывать для любых исследуемых молекулярных систем. При изучении хроматографического поведения соединений разных классов особенно важны знания об образовании внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) в газовой фазе и при адсорбции вещества. Формирование в молекулах различных типов ВМВС влияет на геометрическую структуру и приводит к изменениям величин удерживания. Подтверждением образования водородной связи является соответствие ряду экспериментальных и теоретических критериев. Сегодня основные критерии определены при исследовании межмолекулярной водородной связи (ММВС). По этим критериям о наличии ВМВС делается предположение только по качественным характеристикам. Количественные характеристики ВМВС прямо связаны с её энергией.

В работе проанализированы различные подходы, которые авторы использовали к определению наличия в системе ВМВС и ММВС. Для определения вклада водородных связей в стабилизацию конформеров нежёстких молекул использовался метод нековалентных взаимодействий (NCI), который позволяет разделить и сравнить стабилизирующие силы и отталкивающие взаимодействия в заданной области пространства. Методом NCI были проанализированы нежёсткие молекулы органических соединений различных классов (спирты, амины, тиолы) с ВМВС

и молекулярные системы с  $C=O \cdots HO$  ММВС. Если есть специфическое внутримолекулярное взаимодействие, то это видно по отрицательным значениям произведения электронной плотности  $\rho$  на знак второго собственного значения гессиана электронной плотности  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  (рис. 1).



**Рис. 1.** Переход *анти*-конформеров PE2, PE3 молекулы 2-фенилэтанола, стабильных в газовой фазе, в конформеры PE2<sup>ads</sup>, PE3<sup>ads</sup>, предпочтительные при адсорбции на ГТС (сверху). Зависимость приведенного градиента плотности (RDG) от  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  конформеров PE2<sup>ads</sup> (слева), PE3<sup>ads</sup> (в центре) и для ММВС  $OH \cdots \pi_{GTC}$  при адсорбции PE3<sup>ads</sup> (справа) [1].

Если факт образования водородной связи в отдельной молекуле и/или молекулярной системе был доказан, то для подтверждения мы использовали результаты газо-адсорбционной хроматографии и молекулярно-статистического расчёта. При этом можно быстро определить константы Генри адсорбционного равновесия  $K_{1,c}$  по относительному времени удерживания (в качестве стандартов использовались *n*-алканы).

Следует отметить, что ММВС оказывает значительное влияние на порядок выхода из хроматографической колонки, что может являться причиной расхождения в расчётном и экспериментальном порядке удерживания для ряда веществ. Специфические взаимодействия существенно усложняют практические инженерные расчеты таких технологических процессов, как адсорбция, экстракция, хроматография, катализ, перегонка и т.д. Избирательный характер этих процессов определяется химической природой и структурой молекул. Поэтому следует учитывать структурные особенности нежёстких молекул в адсорбированном состоянии. Кроме того, нами было доказано

образование ММВС  $\text{OH}\cdots\pi_{\text{ГТС}}$ , что может существенно увеличивать время удерживания [1–3].

Определенный практический интерес представляет оценка показателей фактической концентрации вредных химических веществ в воздухе рабочей зоны, напрямую связанная со структурными особенностями изомерных молекул. Ранее нами на примере *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиаминов были проанализированы ПДК, которые равны 0.5, 0.1 и 0.05 мг/м<sup>3</sup>, соответственно. Оказалось, что в *орто*-изомере аминогруппы менее доступны для взаимодействия, чему благоприятствует образование ММВС [4]. При рассмотрении хроматографического поведения *орто*-, *мета*- и *пара*-фенилендиаминов было замечено, что наличие  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  водородной связи отражается на порядке выхода изомерных молекул из хроматографической колонки.

Проведённые исследования показали, что вместе с газо-адсорбционной хроматографией необходимо применять квантово-химические методы расчета [5]. Корректность полученных данных будет зависеть от выбора базисного набора. Для систем с водородными связями следует использовать диффузные функции. Нами в расчётах использовался метод V3LYP/aug-cc-pVTZ.

Для дальнейших исследований была усовершенствована автоматизированная система расчёта термодинамических характеристик адсорбции (ТХА), предназначенная для исследования адсорбционного и хроматографического поведения соединений разных классов [6, 7]. Обновление системы, в первую очередь, касается функций задания и использования атом-атомных потенциалов при расчёте ТХА. Создан конструктор формул, который позволяет интегрировать в систему потенциалы в произвольной форме, которые могут учитывать не только энергию дисперсионного взаимодействия, но и энергию специфических взаимодействий, с возможностью учёта направленности водородной связи.

### Список литературы

1. Varfolomeeva V.V., Terentev A.V. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – 17. – P. 24282.
2. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – 50, № 6. – С. 583.
3. Varfolomeeva V.V., Terent'ev A.V. Carbon Black: Production, Properties and Uses / Eds. Sanders I.J. and Peeten T.L. – New York, USA: Nova Science Publishers, 2011. – P. 93–114.
4. Terent'ev A.V., Varfolomeeva V.V., Buryak A.K. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2009. – 83, № 13. – С. 2331.
5. Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. // Журн. структ. хим. – 2017. – 58, № 3. – С. 586.

6. Зеленко Л.С., Варфоломеева В.В., Кузнецов В.Ю. // Вестн. Самарского гос. аэрокосм. ун-та им. акад. С.П. Королёва. – 2008. – 14, № 1. – С. 208.
7. Зеленко Л.С., Варфоломеева В.В., Терентьев А.В. Автоматизированная система расчета термодинамических характеристик адсорбции // Свидетельство о гос. рег. прог. для ЭВМ № 2011611206. Зарегистрировано 4.02.2011 г.

## 88

### КИНЕТИКА СОРБЦИИ ГИДРОХЛОРИДА ПИРИДОКСИНА НА ГЛАУКОНИТЕ

Василенко М.С., Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Миляев А.С.

*Воронежский государственный университет, Воронеж, takrys@yandex.ru*

Исследована кинетика сорбции гидрохлорида пиридоксина слоистым алюмосиликатом - глауконитом в интервале концентраций, соответствующих начальному линейному участку на изотерме сорбции, когда закрепление сорбата осуществлялось по механизму эквивалентного обмена с вытеснением в раствор внекаркасных катионов. Представленные экспериментальные данные в координатах зависимости относительной скорости процесса от времени позволили сделать вывод о временном течении процесса и установить влияние концентрации на скорость сорбции.

Кинетические кривые характеризуются максимальной относительной скоростью ( $\alpha$ ) в начальный момент времени, а затем скорость сорбции монотонно снижается. Равновесие в системе устанавливается в течение 30 минут. Изменение концентрации раствора не влияет на скорость установления равновесия в исследуемой системе. Контролирующую стадию внутридиффузионной кинетики на начальном этапе сорбционного процесса подтверждают результаты экспериментального исследования кинетики методом прерывания, а также линейная зависимость на кинетической кривой в координатах  $\alpha - \sqrt{t}$ , которая соблюдается до  $\alpha = 0,3$ .

Количественно кинетику сорбции гидрохлорида пиридоксина оценивали, рассчитывая значения эффективного коэффициента диффузии как для начальной стадии процесса, так и с учетом всего хода кинетической кривой (таблица).

Отмечается возрастание значения эффективного коэффициента диффузии на начальной стадии с ростом концентрации раствора витамина. В пределах одной концентрации раствора наблюдается различие в значениях коэффициента диффузии, вычисленного двумя способами. Меньшая величина усредненного коэффициента диффузии,

характеризующего протекание всего процесса сорбции, обусловлено изменением диффузионной проницаемости пор глауконита в процессе взаимодействия витамина с сорбентом.

**Таблица.** Значения эффективных коэффициентов диффузии при сорбции витамина В<sub>6</sub> на глауконите

| Формулы  | D <sub>эфф</sub> , м <sup>2</sup> /с |                                |                                 |
|--|--------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
|  | C=0,50<br>ммоль/дм <sup>3</sup>      | C=1,0<br>ммоль/дм <sup>3</sup> | C=1,20<br>ммоль/дм <sup>3</sup> |
| $\alpha = 6 \left( 1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right) \sqrt{\frac{D_{эфф} \bar{\tau}}{\pi r^2}}$ | 4,2·10 <sup>-23</sup>                | 8,5·10 <sup>-23</sup>          | 14,2·10 <sup>-23</sup>          |
| $\bar{\tau} = \frac{r^2}{15D_{эфф} \left( 1 + \frac{\bar{V} * \bar{C}_0}{VC} \right)}$                   | 4,1·10 <sup>-23</sup>                | 4,2·10 <sup>-23</sup>          | 4,2·10 <sup>-23</sup>           |

## 89

### АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН CM PES С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ ИОНООБМЕННИКА МЕТОДАМИ РЭМ И АСМ

Васильева В.И., Акберова Э.М., Кожухова Е.Ю., Яцев А.М., Новак Л.,  
Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж,  
e-mail: viv155@mail.ru

<sup>2</sup>Mega a.s., Чешская Республика

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

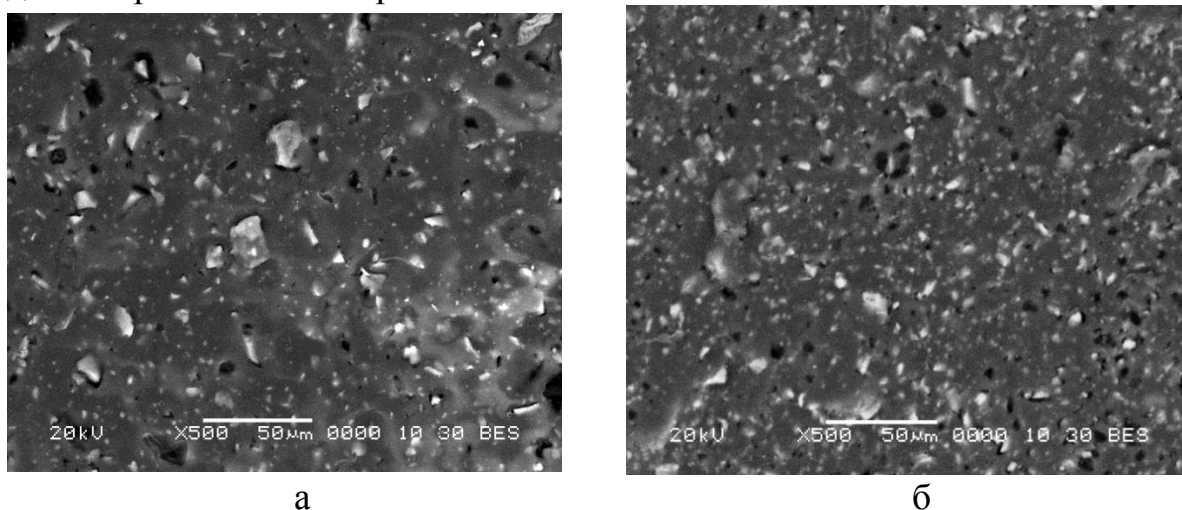
Разработка новых мембран с оптимизированной морфологией поверхности – одно из направлений, по которому идет совершенствование электромембранных методов разделения и выделения веществ в настоящее время. Использование таких мембран в процессе электродиализа для обессоливания и деионизации природных вод и технологических растворов создает предпосылки для существенного повышения эффективности этих процессов в сверхпредельных токовых режимах развития электроконвекции. Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ микроструктуры поверхности экспериментальных образцов гетерогенных мембран с разной степенью дисперсности ионообменника.

В работе исследовались экспериментальные образцы гетерогенных катионообменных мембран CM Pes («MEGA a.s.», Чехия). Мембрана CM Pes является композитом сульфокатионообменника с полиэтиленом и армирующей тканью полиэстер. Мембраны были получены вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с различной

степенью дисперсности с полиэтиленом. Степень дисперсности сульфокатионообменника варьировалась путем использования разного времени его измельчения.

Исследования поверхности мембран проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением микроскопа марки JSM-6380 LV (Япония) в низковакуумном режиме и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SolverP47 Pro (Россия, Зеленоград). Количественная оценка доли ионообменного материала  $S$  и порового состава  $P$  на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [1]. За степень дисперсности  $D$  ионообменных частиц принимали величину, обратную их диаметру.

Электрическая неоднородность поверхности мембран характеризуется долей и размерами проводящих участков (частицы ионообменника и поры около них) поверхности. Из анализа микрофотографий набухших и сухих образцов мембран (рис. 1) установлено, что доля ионообменника для гетерогенных мембран CM Pes составляет 15-17% .

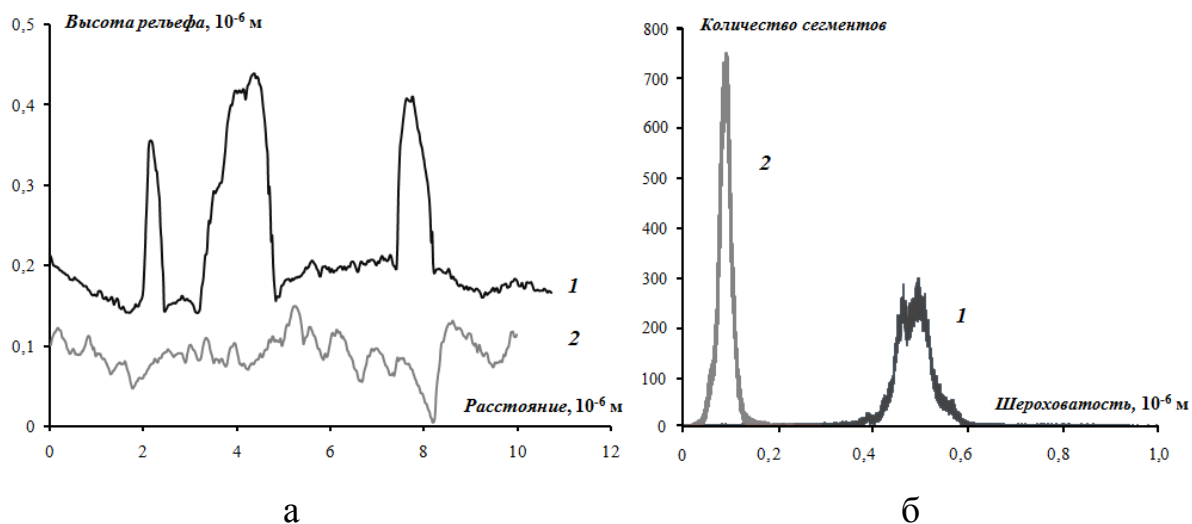


**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности набухших образцов сульфокатионообменной мембраны CM Pes при увеличении 500. Время измельчения ионообменника: 5 мин (а) и 80 мин (б)

Сравнительный анализ распределения ионообменных участков по радиусам показывает, что максимум на кривой распределения для всех образцов мембран находился в области 1-2 мкм (рис. 2). Для образцов мембран с измельчением ионообменника в течение 5 и 80 мин разброс величин степени дисперсности составляет  $(3 - 80) \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$  и  $(6 - 120) \cdot 10^4 \text{ м}^{-1}$  соответственно. С увеличением степени дисперсности ионообменных частиц на поверхности набухших образцов мембран CM Pes значение их средневзвешенного радиуса уменьшается на 20% и составляет  $1.52 \pm 0.03$  мкм для мембран с максимальным временем измельчения ионообменников. Согласно оценкам, проведенным в работе [2], значение средневзвешенного радиуса для серийно выпускаемой компанией «MEGA a.s.» сульфокатионообменной мембраны Ralex CM Pes составляет  $\bar{R} = 1.88$  мкм.



Установлена существенная разница величин общей поверхностной пористости мембран CM Res с разной степенью дисперсности ионообменника. С ростом продолжительности измельчения ионообменных частиц от 5 до 80 мин макропористость на поверхности кондиционированных мембран в набухшем состоянии уменьшается с 2.7 до 1.8 %, при этом средневзвешенные величины радиусов пор составляют  $1.55 \pm 0.03$  и  $1.27 \pm 0.04$  мкм соответственно. Увеличение степени дисперсности ионообменника является одной из основных причин уменьшения радиуса и площади макропор на поверхности.



**Рис. 2.** Микропрофили (а) и гистограмма плотности распределения значений высот для всего изображения образцов (б) мембран CM Res со временем измельчения ионообменника 5 (1) и 80 (2) мин. Площадь сканирования  $10 \times 10$  мкм.

Сравнение микрорельефа поверхности экспериментальных гетерогенных катионообменных мембран CM Res в сухом состоянии представлено на рис. 2а. Мембрана с большей степенью дисперсности ионообменника характеризовалась более гладкой в микрометрическом масштабе поверхностью: размах высот  $R_y$  и средняя арифметическая шероховатость  $R_a$  составляли 286 нм и 12 нм, соответственно. При этом максимальная плотность распределения высот на всей поверхности образца мембраны соответствовала 0,1 мкм (рис. 2б). Микропрофиль мембраны, содержащей ионообменные частицы после 5 мин измельчения, имело вид более развитой хаотичной структуры со средним масштабом шероховатости  $R_a$  вдвое выше. Максимум плотности распределения высот для всего изображения образца соответствовал области 0,4-0,6 мкм.

Таким образом, микроскопическими методами анализа визуализированы различия в микроструктуре поверхности набухших образцов экспериментальных образцов гетерогенных сульфокатионообменных мембран Ralex CM Res (Чехия) с разным временем измельчения ионообменника. Выявлено уменьшение размеров

и сближение зон проводящей фазы, уменьшение пористости и шероховатости поверхности мембран, содержащих ионообменник, подвергнутый большому времени измельчения.

*Микрофотографии поверхности мембран получены в ЦКПНО ВГУ.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ  
(проект № 16-48-230433).*

### **Список литературы**

1. Сирота Е.А., Кранина Н.А., Васильева В.И. [и др.] // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53-59.
2. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М. [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы, 2014. Т. 16. № 3. С. 257-261.

## **90**

### **ПОДГОТОВКА ПРОБ ВИН И ВИНМАТЕРИАЛОВ НА КАТИОНИТАХ ДЛЯ ВЭЖХ-АНАЛИЗА АНТОЦИАНОВ**

Васияров Г.Г., Дробь А.А., Титова Е.В., Староверов С.М.  
*ЗАО «БиоХимМак СТ», г. Москва*

Состав антоцианов в красных винах и виноматериалах весьма сложен и насчитывает до нескольких десятков компонентов. Это заставляет применять широкодиапазонное градиентное элюирование [1], приводящее даже при детектировании в видимой области спектра (510-520 нм) к появлению на хроматограмме специфического танинового фона в виде купола или пьедестала. Если для качественного анализа, например, при установлении подлинности, официальный метод OIV предусматривает прямой ввод проб вина в хроматограф, то при выполнении количественного анализа наличие фона приводит из-за неопределенности разметки пиков антоцианов к возрастанию погрешности.

Мы применили для продуктов виноделия подход *He* и *Giusty* [2], предложенный для очистки антоцианов в соках и экстрактах ягод от других полифенолов, в частности, от танинов. Используя слабоосновные свойства антоцианов ( $pK_b$  2,8), авторы удерживали их на патроне Oasis MCX (Waters) в кислой среде, а элюировали в слабощелочной (pH 10), что позволило получить с высоким выходом сумму очищенных антоцианов и хроматограммы без дополнительного фона, пригодные для количественного анализа. Проведенное нами сравнение различных сульфокатионитов по выходу Mvd-3 Glu, показало преимущества сополимеров акрилатного типа Диасфер-АК-Сульфо

(ЗАО «БиоХимМак СТ») и особенно SP400 (Resindion, Италия) перед сильным катионитом Dowex 50X2.

| Сорбент                  | Выход Mvd-Glu, % |
|--------------------------|------------------|
| Dowex 50X2 (США)         | 15               |
| Диасфер АК-Сульфо (РФ)   | 47               |
| Resindion SP400 (Италия) | 97               |
| Oasis MCX (США)          | 95               |

Приведены примеры «бесфоновых» хроматограмм антоцианов в некоторых винах.

### Список литературы

1. Compendium of international methods of wine and must analysis International organisation of vine and wine, 2013, V. 2
2. J. He, M.M. Giusti // Journal of Chromatography A, 2011, V. 1218, p. 7914-7922.

## 91

### ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Воронюк И.В.<sup>1</sup>, Елисеева Т.В.<sup>1</sup>, Мещерякова А.В.<sup>1</sup>, Поликарпов А.П.<sup>2</sup>,  
Шункевич А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

<sup>2</sup>ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь

Волокнистые ионообменные материалы показали себя как эффективные сорбенты для извлечения различных неорганических ионов, особенно ионов тяжелых металлов. Одним из основных преимуществ такого рода ионообменников является быстрая скорость сорбции вследствие особенностей геометрической формы, обеспечивающей снижение стерических затруднений при поглощении сорбата. Применение ионообменных волокон для поглощения органических веществ является относительно новым и малоизученным направлением.

Целью настоящей работы являлось установление возможности применения волокнистых материалов с анионообменными группами для сорбционного извлечения малоионизированных органических соединений – гидроксibenзальдегидов.

В качестве объектов исследования рассмотрен ряд гидроксibenзальдегидов – 4-гидроксibenзальдегид (4-ГБА), 4-гидрокси-3-

метоксибензальдегид (ванилин), 3-гидрокси-4-метоксибензальдегид (изованилин). Сорбентами выбраны волокна марки ФИБАН ((«Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», Минск, Республика Беларусь) – А-1 (высокоосновный анионообменник) и АК-22 (амфолит с первичными, вторичными и третичными аминогруппами). Сорбция альдегидов исследована в статических условиях при температуре  $298 \pm 2$  К, соотношении массы сорбента к объему раствора не менее 1 : 400, перемешивании на орбитальном шейкере со скоростью 220 об/мин.

**Таблица 1.** Емкостные характеристики волокнистых сорбентов при извлечении гидроксibenзальдегидов

| Гидроксibenзальдегид | Q, ммоль/г  |           |
|----------------------|-------------|-----------|
|                      | Фибан АК-22 | Фибан А-1 |
| изованилин           | -           | 1.44      |
| Ванилин              | 1.84        | 1.93      |
| 4-ГБА                | 1.62        | 3.04      |

Согласно полученным данным отмечено, что волокнистые сорбенты как с высокоосновными, так и низкоосновными аминогруппами проявляют сродство к извлечению ряда рассмотренных сорбатов. Отмечено, что волокно ФИБАН А-1 характеризуется большей емкостью по отношению к альдегидам, по сравнению с АК-22 (табл. 1).

Сравнение времени достижения равновесия в системе альдегид – ионообменное волокно указывает на более быструю скорость сорбции при использовании амфолита, при этом наличие заместителей в ряду исследованных сорбатов не оказывает влияния на скорость процесса.

Анализ кинетических кривых сорбции с использованием формального подхода на основе уравнений Бойда-Адамсона для случая внешней и внутренней кинетики указывает на смешаннодиффузионный механизм поглощения гидроксibenзальдегидов.

Таким образом, в работе проведена оценка емкостных и кинетических характеристик волокнистых материалов с анионообменной функцией при извлечении ряда гидроксibenзальдегидов. Установлено, что подобного рода материалы являются перспективными при использовании в качестве сорбентов замещенных ароматических альдегидов из водных сред, о чем свидетельствуют значительные емкости волокон и высокие скорости извлечения.

## БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛАЛАНИНА ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОМ ДИАЛИЗЕ ЕГО ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

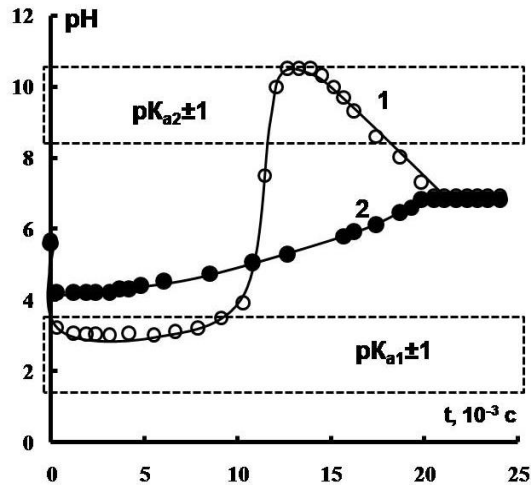
Голева Е.А., Васильева В.И., Карпенко М.С.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
e-mail: vorobjeva\_ea@mail.ru*

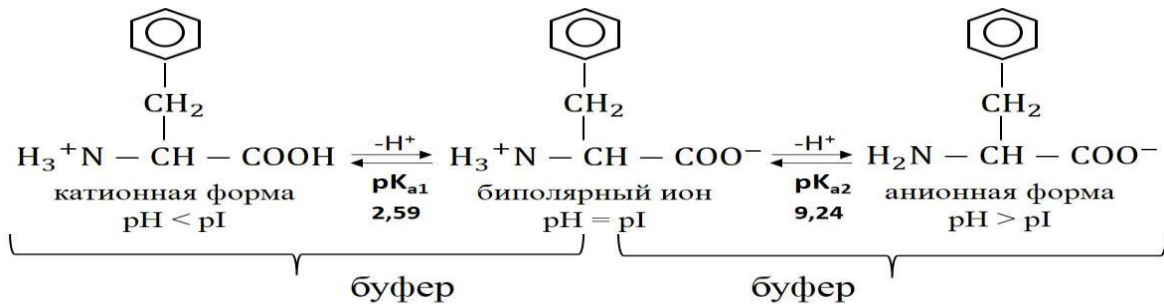
Нейтрализационный диализ – мембранный процесс деионизации растворов, основанный на принципе обменного диализа, использующий одновременно катионообменную и анионообменную мембраны и сопровождающийся реакцией нейтрализации [1]. В процессе обессоливания нейтрализационным диализом из-за различия в потоках  $H^+$  и  $OH^-$  ионов через катионо- и анионообменную мембраны в работах [2, 3] установлено значительное колебание рН деминерализуемого раствора. Поддержание определенного значения рН исходного раствора является важной задачей при обессоливании растворов аминокислот, ферментов и белков.

Нейтрализационный диализ водно-солевых растворов фенилаланина выполняли в плоскокамерном проточном трехсекционном диализаторе непрерывного действия. Исходный раствор подавали в среднюю секцию аппарата снизу вверх со скоростью  $4,5 \cdot 10^{-2}$  см/с, а через смежную с катионообменной мембраной приёмную секцию в режиме противотока пропускали раствор кислоты, а в смежную с анионообменной мембраной приемную секцию – раствор щелочи со скоростью  $5,8 \cdot 10^{-3}$  см/с. Объём деминерализуемого раствора составлял 1 дм<sup>3</sup>, кислоты и щелочи – 2 дм<sup>3</sup>. Выбор концентрации 0,30 моль/дм<sup>3</sup> растворов соляной кислоты и гидроксида натрия в принимающем растворе был сделан на основе анализа эффективности разделения фенилаланина и хлорида натрия при обменном диализе [4] для создания условий сохранения нейтрального значения рН в средней секции. Все эксперименты были проведены в стационарных условиях.

В качестве ионообменников выбраны гетерогенные сульфокатионообменная МК-40пр и анионообменная МА-40пр мембраны с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью [5]. В модельных растворах неполярная алкилароматическая аминокислота фенилаланин находилась преимущественно в виде биполярных ионов, так как рН растворов имел значения, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина  $pI=5,91$ . Аналитический контроль концентрации аминокислоты осуществляли методом абсорбционной спектроскопии при  $\lambda=257$  нм ( $Sr=0,015$ ), катионов  $Na^+$  – методом эмиссионной фотометрии пламени ( $Sr=0,07$ ), хлорид-ионов – методом аргентометрии ( $Sr=0,03$ ).



**Рис. 1.** Кинетические зависимости величин pH в растворе ретентата при нейтрализационном диализе индивидуального  $C_0(\text{NaCl})=2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (1) и смешанного эквимольярного (2) раствора хлорида натрия и фенилаланина  $C_0(\text{NaCl})=C_0(\text{Phe})=2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 2.** Схема буферного действия фенилаланина при закислении ( $\text{pH} < \text{pI}$ ) и защелачивании ( $\text{pH} > \text{pI}$ ) раствора.

Величина pH исходного смешанного раствора составляла 5,80, что соответствовало содержанию аминокислоты в виде биполярного иона 99,9%, катиона 0,06% и аниона 0,04%. Существование смеси двух сопряженных форм аминокислоты «биполярный ион-катион» или «биполярный ион-анион» является причиной проявления фенилаланином буферных свойств (рис. 2). Диапазоны областей буферной ёмкости растворов фенилаланина составляют  $(2,59 \pm 1)$  и  $(9,24 \pm 1)$ , соответственно.

При деминерализации водно-солевого раствора фенилаланина в начальный момент времени установлено закисление деминерализуемого раствора до значений  $\text{pH}=4,10$ . При этом содержание фенилаланина в биполярной и катионной форме составляло  $\alpha(\text{Phe}^\pm)=97,06\%$  и  $\alpha(\text{Phe}^+)=2,93\%$ . В результате буферного действия аминокислоты величина pH отдающего раствора изменялась в меньшей степени по сравнению с индивидуальным раствором соли и в дальнейшем варьировалась незначительно. Процесс в стационарном состоянии проходил при  $\text{pH}=6,80$ . Этой величине pH раствора соответствует содержание аминокислоты  $\alpha(\text{Phe}^\pm)=99,63\%$ ,  $\alpha(\text{Phe}^-)=0,36\%$ ,  $\alpha(\text{Phe}^+)=0,006\%$ .

**Таблица 1.** Степень извлечения ионов электролита R, фактор разделения  $S_F$  и суммарные потери фенилаланина  $\Sigma L$  при нейтрализационном диализе эквимольярных смешанных растворов разных концентраций.

| $C_0(\text{Phe})=C_0(\text{NaCl}),$<br>$10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup> | R, % |      | $S_F$ |       | $\Sigma L, \%$ |
|---|------|------|-------|-------|----------------|
|   | МК   | МА   | МК    | МА    |                |
| 1,0   | 83,2 | 66,4 | 409,7 | 683   | 0,32           |
| 2,5   | 61,8 | 49,3 | 369,9 | 625   | 0,26           |
| 5,0   | 37,1 | 29,6 | 250,3 | 375   | 0,22           |
| 10,0  | 20,5 | 16,9 | 207,9 | 330   | 0,16           |
| 15,0  | 14,7 | 12,2 | 194,5 | 314,5 | 0,12           |

Вследствие преимущественного нахождения аминокислоты в биполярной форме в деминерализуемом растворе нейтрализационный диализ характеризуется большими величинами фактора разделения компонентов  $S_F$ , степенями извлечения R минеральных ионов и малыми потерями фенилаланина  $L_{\text{Phe}}$  (табл. 1).

Использование системы с рециркуляцией потока позволило практически полностью очистить аминокислоту от минеральных компонентов ( $R=99,9\%$ ) за 2-5 циклов в зависимости от содержания электролита в исходном растворе смеси. Максимальные суммарные потери аминокислоты при этом не превышали 8-10%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ  
(проект № 17-19-01486).*

### Список литературы

1. Igawa M. Neutralization dialysis for deionization / M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – V. 60. – P. 381-383.
2. Cherif M. Water desalination by neutralization dialysis with ion-exchange membranes: Flow rate and acid/alkali concentration effects / M. Cherif, I. Mkacher, L. Dammak, A. Ben Salah, K. Walha, D. Grande, V. Nikonenko // Desalination. – 2015. – V. 361. – P. 13–24.
3. Denisov G.A. Theoretical analysis of neutralization dialysis in the threecompartmembrane cell / G.A. Denisov, G.A. Tishchenko, M. Bleha, L.K. Shataeva // J. Membrane Sci. – 1995. – V. 98. – P. 13-25.
4. Васильева В. И. Селективное выделение ионов натрия из смеси с фенилаланином Доннановским диализом с профилированной сульфокатионообменной мембраной / В. И. Васильева, Е. А. Голева // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 11. – С. 1925-1931.
5. Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран. Пат. 2284851 Рос. Федерация; № 2005101531/15; заявл. 24.01.2005; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28. 4 с.

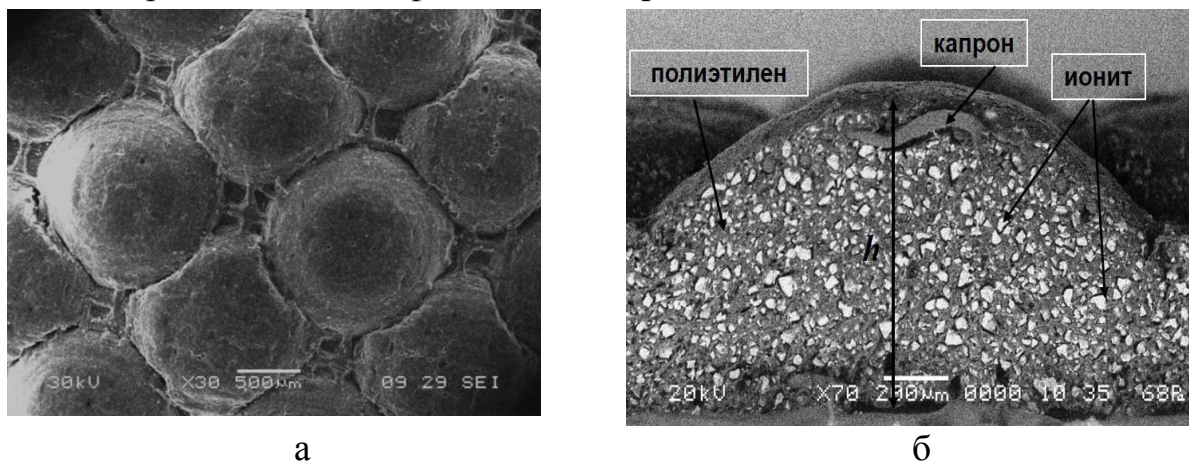


**93**  
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОФИЛИРОВАННЫХ**  
**ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ КОНТАКТА**  
**С ФЕНИЛАЛАНИНОМ**

Голева Е.А., Абрамова Е.О., Костылев Д.В., Смагин М.А.  
 ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
*e-mail: vorobjeva\_ea@mail.ru*

Изучение физико-химических характеристик мембран после сорбции аминокислот является важным звеном в рассмотрении процессов переноса в мембранах. Задача данной работы – установление влияния алкилароматической аминокислоты фенилаланина на физико-химические свойства гетерогенных ионообменных мембран.

В качестве объектов исследования выбраны экспериментальные образцы гетерогенных сульфокатионообменной МК-40пр и анионообменной МА-40пр мембран с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью в водородной и гидроксильной формах. Ионообменные мембраны МК-40пр и МА-40пр были получены профилированием в набухшем состоянии [1] (рис.1). Мембраны контактировали с модельными водными растворами неполярной нейтральной  $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропионовой аминокислоты  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$  (фенилаланин), имеющей в структуре бензольное кольцо, обладающее гидрофобными свойствами. Аминокислота находилась преимущественно в виде биполярных ионов, так как рН модельных растворов имел значения 5,50-5,60, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина  $\text{pI}=5,91$ .



**Рис. 1.** Микрофотографии поверхности (а) и сечения (б) кондиционированного образца профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр.



Полную статическую обменную ёмкость  $Q_0$  (ммоль/ $\Gamma_{\text{набух. образца}}$ ) находили методом кислотно-основного титрования, влагосодержание  $W$  (%) определяли методом воздушно-тепловой сушки.

Исследовали изменение физико-химических характеристик профилированных ионообменных мембран после контакта с аминокислотой концентрации  $0,15$  моль/ $\text{дм}^3$  в течении 48 часов. Установлено уменьшение как полной обменной ёмкости, так и влагосодержания (табл. 1).

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики ионообменных профилированных мембран.

| Образец мембраны                  | $Q_0$ ,<br>ммоль/ $\Gamma_{\text{набух. образца}}$ |                 | $W$ , %      |              |
|-----------------------------------|--|-----------------|--------------|--------------|
|                                   | МК-40пр  | МА-40пр         | МК-40пр      | МА-40пр      |
| кондиционированный                | $1,46 \pm 0,07$                                    | $2,39 \pm 0,09$ | $41,6 \pm 1$ | $44,1 \pm 2$ |
| после контакта<br>с фенилаланином | $1,05 \pm 0,07$                                    | $2,08 \pm 0,09$ | $22,7 \pm 1$ | $41,7 \pm 2$ |

Максимальное изменение ПОЕ (28%) выявлено для профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр. Потери обменной ёмкости мембраны МК-40пр обусловлены её высоким сродством к фенилаланину. Фенилаланин значительно лучше сорбируется катионообменником по сравнению с анионообменником смешанной основности вследствие структурного сходства бокового ароматического радикала аминокислоты с полистирольной матрицей сульфокатионообменной мембраны. Сорбция гидрофобной аминокислоты способствует уменьшению влагосодержания мембран. Значительные изменения влагосодержания на 45% после контакта с фенилаланином наблюдаются для катионообменной мембраны. Для анионообменной мембраны МА-40пр, характеризующейся незначительной сорбцией по сравнению с мембраной МК-40пр, влагосодержание образцов после контакта с алкилароматической аминокислотой отличается от исходного кондиционированного образца на 5 %.

После регенерации мембран 10% растворами кислоты и щелочи выявлено практически полное восстановление физико-химических характеристик.

### Список литературы

Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран. Пат. 2284851 Рос. Федерация; № 2005101531/15; заявл. 24.01.2005; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28. 4 с.

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА РИСПЕРИДОНА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Голубицкий Г.Б., Владимирова Е.В., Островский К.П.  
ООО «Технология лекарств», г. Химки, *iirogirg@narod.ru*

Рisperидон (РС) – высокоэффективное лекарственное средство, применяемое в психиатрии. Это органическое основание с  $pK_{a1}=8.76$  и  $pK_{a2}=1.16$  [1].

**Литературные данные** свидетельствуют об отсутствии единого подхода к анализу препаратов РС. Например, для количественного определения РС и примесей в аналогичных препаратах (таблетки РС и таблетки РС жевательные) методики фармакопеи США (USP 36) значительно различаются – градиентный и изократический режимы соответственно при идентичном составе подвижной фазы (ПФ) [2]. Чаще всего pH буферных составляющих ПФ близок к 7 [3], иногда используют буферные растворы с pH 3÷5 [2,4]. РС и продукты его разложения – вещества ионной природы, поэтому эти различия приводят к различным результатам разделения. Оптимизация разделения производится не всегда. Так, на колонке 4.6×250 мм с предколонкой 4.6×12,5 мм при скорости потока ПФ 1.0 мл/мин один из основных продуктов разложения РС не удерживается ( $t_R=2.6$  мин) [5]. Изучено влияние кислот, щелочей и окислителей на стабильность РС в водных растворах [3]. Публикации о важной для пробоподготовки роли органических растворителей нами не найдены. Различие методик для анализа аналогичных препаратов усложняет и удорожает работу аналитических лабораторий. Поэтому перспективен подход к разработке хроматографических методик анализа, предусматривающий их унификацию по составу ПФ и режиму элюирования [6].

**Цель работы** – оптимизация условий анализа РС и продуктов его разложения методом ВЭЖХ для разработки методики количественного анализа пролонгированной лекарственной формы, а также развитие подхода к унификации хроматографических методик с использованием ПФ на основе летучих компонентов, прозрачных в коротковолновой ультрафиолетовой области спектра.

**Эксперимент.** Использовали жидкостный хроматограф “Prominence” (LC-20) с диодно-матричным детектором SPD-M20A (Shimadzu) и pH-метр Seven Compact S20 с комбинированным стеклянным электродом (Mettler Toledo). В качестве ПФ использовали смеси ацетонитрила с водными (0.5 об. %) растворами хлорной или трифторуксусной кислот, pH которых доводили до необходимого значения водным раствором аммиака. Расход ПФ составил 1.0 мл/мин, объем проб 20 мкл, температура колонок 40°C,

образцов 25°C, длина волны детектирования 237 нм. Использовали сверхчистую воду из установки фирмы Millipore, реактивы фирмы PanReac – ацетонитрил UHPLC Supergradient, трифторуксусную кислоту, гидроксид натрия и фирмы Sigma Aldrich – водный раствор аммиака (25 масс. %), хлорную кислоту (70 масс. %), перекись водорода (35 масс. %) (все реактивы, кроме ацетонитрила – reagent grade), РС фармацевтического качества (содержание основного вещества 99.6 %).

**Таблица 1** – Зависимость удерживания и формы пика рисперидона от pH и состава буферной составляющей подвижной фазы ( $t_0=2.9$  мин)

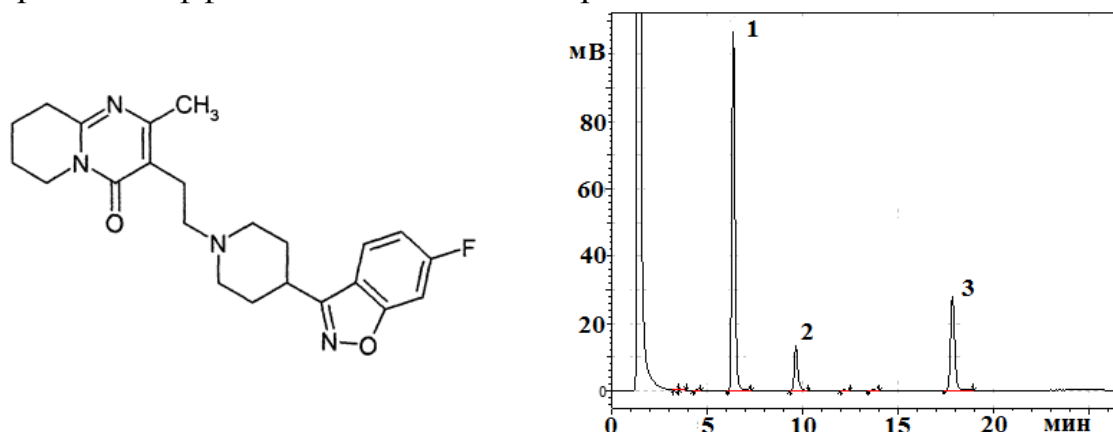
| Состав ПФ  | pH            | 1.8   | 2.9   | 4.3   | 6.4   | 8.1   | 9.6   |
|--|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (3:7) CH <sub>3</sub> CN–<br>0.5 об. %<br>HClO <sub>4</sub> +NH <sub>3</sub>   | $t_R$ , мин   | 10.80 | 12.00 | 12.20 | 12.40 | 15.40 | 24.60 |
|  | $lnk_1$       | 1.00  | 1.14  | 1.17  | 1.19  | 1.46  | 2.01  |
|  | $A_S$         | 1.280 | 1.220 | 1.230 | 1.210 | 1.220 | 1.200 |
|  | $N$           | 10660 | 10670 | 10700 | 10950 | 11510 | 10780 |
| (3:7) CH <sub>3</sub> CN–<br>0.5 об. %<br>CF <sub>3</sub> COOH+NH <sub>3</sub> | $t_R$ , мин   | 6.40  | 8.70  | 9.70  | 9.90  | 13.90 | 24.70 |
|  | $lnk_2$       | 0.19  | 0.69  | 0.85  | 0.88  | 1.33  | 2.02  |
|  | $A_S$         | 1.630 | 1.370 | 1.250 | 1.260 | 1.180 | 1.180 |
|  | $N$           | 7970  | 10630 | 11630 | 11640 | 14230 | 17460 |
|  | $lnk_1/lnk_2$ | 5.33  | 1.65  | 1.37  | 1.35  | 1.10  | 1.00  |

**Удерживание РС** исследовали на колонке размерами 4.6×250 мм XBridge Shield RP18 (5.0 мкм) с предколонкой размерами 4.6×20 мм, заполненной этим же сорбентом (Waters). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Возрастание удерживания РС в диапазоне pH 8.1÷9.6 соответствует депротонизации молекулы в соответствии с  $pK_{a1}=8.76$ . При использовании HClO<sub>4</sub> удерживание РС возрастает быстрее, чем в случае CF<sub>3</sub>COOH. Это связано с хаотропным эффектом, который проявляется в десольватации молекул протонированного основания при образовании ими гидрофобных ионных пар с анионами ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> [7]. С ростом pH ПФ различие удерживания РС в присутствии разных кислот снижается и при значениях  $pH > pK_{a1}$  исчезает ( $lnk_1/lnk_2 \rightarrow 1$ ), поскольку при этих условиях РС переходит в молекулярную форму, не образующую пар с анионами. В присутствии HClO<sub>4</sub> коэффициент асимметрии  $A_S$  пика РС во всем изученном диапазоне pH изменяется незначительно. Способность CF<sub>3</sub>COOH к образованию ионных пар ниже, поэтому выше роль перехода РС в молекулярную форму. В связи с этим, по мере роста pH ПФ значение  $A_S$  пика РС снижается, а эффективность колонки  $N$  по пику РС растет.

**Режим элюирования.** Оптимальное разделение пиков РС и основных продуктов его разложения достигается в режиме линейного градиента (рис. 1). Рекомендуемый диапазон pH буферной составляющей ПФ 6.7÷7.3. При более низких pH ухудшается разделение пиков продуктов

разложения РС, при более высоких – исчезает возможность использования хаотропного эффекта для оптимизации разделения.



**Рис. 1.** Хроматограмма раствора РС с концентрацией 0.057 мг/мл в смеси (3:7)  $\text{CH}_3\text{CN}$ –3% раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  через 4.5 ч после приготовления раствора. ПФ: линейный градиент от 20 до 30 об. %  $\text{CH}_3\text{CN}$  за 20 мин–0.5 об. %  $\text{HClO}_4$  pH 7.3 (добавление  $\text{NH}_3$ ). Колонка 4.6×100 мм+4.6×20 мм XBridge Shield RP18 (3.5 мкм). 1–рисперидон-дис-N-оксид, 2 – неидентифицированный продукт разложения, 3 – рисперидон.

**Влияние ацетонитрила на стабильность РС.** Установлено, что  $\text{CH}_3\text{CN}$  ускоряет деструкцию РС при воздействии  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Это связано со снижением диэлектрической проницаемости раствора при добавлении  $\text{CH}_3\text{CN}$  и с противоположными знаками заряда реагирующих веществ ( $\text{PC}^+$  и  $\text{HO}_2^-$ ) [8]. Рекомендуемое содержание  $\text{CH}_3\text{CN}$  в испытуемом растворе, достаточное для растворения РС и обеспечения его стабильности – 5 об. %.

### Список литературы

1. Risperidone. Open Chemistry Database (PubChem). Compound Summary for CID 5073 / U.S. National Library of Medicine. National Center for Biotechnology Information.
2. The United States Pharmacopoeia. The National Formulary (USP36–NF31) / 2013. V. 3. P. 5065–5068.
3. Tomar R.S., Joseph T.J., Murthy A.S.R. [et al] // J. Pharm. Biomed. Anal. 2004. Vol. 36. N. 1. P. 231–235.
4. Bhatt J., Subbaiah G., Singh S. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2006. V. 20. N. 14. P. 2109–2114.
5. Svirskis D., Travas-Sejdic J., Sanjay G. // J. Chromatogr. Sci. 2011. V. 49, N. 10. P. 780–785.
6. Барам Г.И., Рейхарт Д.В., Гольдберг Е.Д. [и др.] // Бюл. exper. биол. и медицины. 2003. Т. 135. № 1. С. 75–79.
7. Jones A., LoBrutto R., Kazakevich Y. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 964. N. 1–2. P. 179–187.
8. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии / М.: Мир. 1972. 368 с.

## **ЭФФЕКТЫ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОЙ СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКАМИ**

Дмитриева В.Е., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.  
*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, г. Воронеж*

При ионном обмене ароматических аминокислот на синтетических ионитах часто протекает сверхэквивалентная сорбция за счет специфических сорбат-сорбатных взаимодействий. Как отмечается в литературе, природа этих взаимодействий может быть различной – ион-дипольные взаимодействия и образование водородных связей, а так же гидрофобные взаимодействия ароматических радикалов аминокислот между собой и с матрицей сорбента. Количественная оценка вкладов различных типов взаимодействий в энергию сорбции затруднительна. Цель работы – оценка роли гидрофобных взаимодействий при сверхэквивалентном поглощении триптофана анионообменником АВ-17-2П.

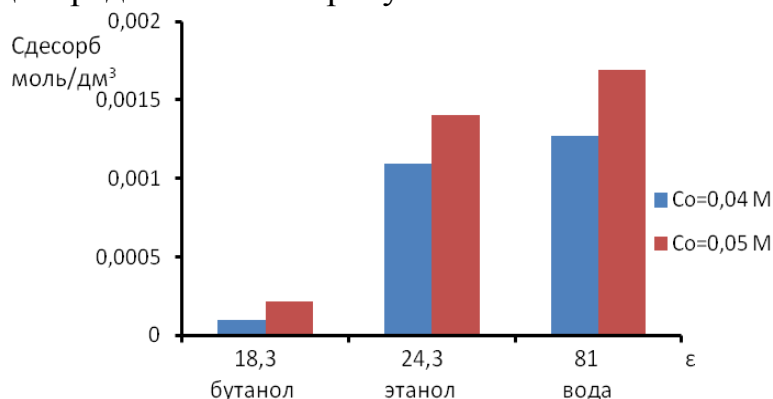
В растворе всегда имеет место конкуренция взаимодействий молекул вещества между собой и с растворителем; большее взаимодействие вещества с полярным растворителем (водой) свидетельствует о его гидрофильности, а при доминирующем взаимодействии молекул вещества между собой (или неполярным растворителем) - о гидрофобности. При этом в первом случае реализуются полярные ион-дипольные, диполь-дипольные взаимодействия и водородные связи, а во втором – слабые силы Лондона. Фаза сорбента является более концентрированной по сравнению с раствором и содержит как гидрофильные, так и гидрофобные участки, а рассматриваемые аминокислоты могут участвовать во взаимодействиях обоих типов, при этом в сорбционной системе близко контактируют ароматические кольца сорбата и сорбента, между которыми возникает сильное Лондоновское притяжение и возникает стеклинг-эффект.

В работе для оценки вклада гидрофобных взаимодействий при сверхэквивалентной сорбции предложено использовать для десорбции поглощенных аминокислот растворители различной природы. Изменяя полярность растворителя, можно менять природу доминирующих межчастичных взаимодействий в системе. Десорбция водой разрушает полярные взаимодействия в сорбенте, приводя к диффузии вещества в раствор, и образованию там новых полярных связей. Использование неполярных растворителей должно приводить к формированию при десорбции раствора преимущественно на основе действия сил Лондона между молекулами растворителя и ароматическими радикалами аминокислот, а так же последних между собой.

В работе для сравнения выбрано пять растворителей различной полярности - вода, ацетонитрил, этанол, бутанол и гексан, диэлектрическая проницаемость которых составляет 81, 38.8, 24.3, 18.3 и 1.88 соответственно. Такой выбор обусловлен возможностью реализации в растворителях различной природы как преимущественно полярных взаимодействий по аминок-карбоксильным группировкам (в воде) и по гидрофобным радикалам (в гексане) или по обоим механизмам в ацетонитриле, бутаноле.

Смена природы растворителя приводит к изменению способности вещества образовывать раствор. Растворимость триптофана в воде значительно превышает растворимость в этаноле и бутаноле, а в ацетонитриле и гексане пренебрежимо мала. Изменение растворимости существенно изменяет диапазон используемых концентраций при исследовании сорбционных процессов, а использование ацетонитрила и гексана в качестве растворителей аминокислот нецелесообразно.

В результате исследования оптических свойств растворов триптофана в различных растворителях установлено, что спектр поглощения и характеристическая длина волны по сравнению с водными растворами остаются практически неизменными (смещение  $\lambda$  не более 3 нм, за исключением использования гексана), что позволяет проводить спектрофотометрическое определение этой аминокислоты в неводных средах. Сорбцию триптофана проводили из водных растворов с концентрациями 0,04 и 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, результаты десорбции сверхэквивалентно поглощенного вещества растворителями различной природы представлены на рисунке.



Как видно из рисунка, десорбция сверхэквивалентно поглощенного триптофана проводится растворителями, имеющими в составе молекулы ОН-группу, и наиболее полно проводится водой. При уменьшении полярности растворителя количество вещества, переходящего в раствор, уменьшается. Следовательно, при сверхэквивалентной сорбции (и десорбции) аминокислот доминирующими являются полярные взаимодействия по аминок-карбоксильным группировкам.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
И РАЗДЕЛЕНИЯ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III)  
И НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ  
ЖИДКИХ АНИОНООБМЕННИКОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ  
ЭКСТРАГЕНТОВ**

Дубровина В.А., Нюхалова А.А., Симонова Т.Н.,  
Донецкий Национальный Университет, г. Донецк,  
e-mail: shYrka\_abc@mail.ru

В технологической и аналитической практике важную роль играют хлоридные комплексы драгоценных металлов. Процессы вскрытия, разделения платиновых металлов наиболее часто проводят в солянокислых средах. Катионы платиновых металлов образуют с хлорид-ионами разнозарядные ацидокомплексы, включая высокозарядные:  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ .

Для извлечения платиновых металлов из хлоридных растворов наиболее часто используют *n*-додециламин, три-*n*-октиламин. Исследование экстракции хлоридных ацидокомплексов платиновых металлов проводили в оптимальных условиях их образования в водных растворах: С (HCl) = 6 М и 10 М и в менее агрессивной среде – 6 М LiCl и 2 М HCl. Содержание аналитов в водной фазе после экстракции определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, методом спектрофотометрии.

Соли первичных алкиламинов в хлороформе с высокозарядными ацидокомплексами Rh(III), Ru(III), Pd(II), Pt(IV) образуют устойчивые ассоциаты и извлекают указанные металлы практически полностью. Из-за высокого заряда анионы  $\text{RuCl}_6^{3-}$ ,  $\text{RhCl}_6^{3-}$  практически не извлекаются третичными алкиламинами нормального строения (табл. 1). В отличие от хлоридного комплекса Pt(IV) три-*n*-октиламин извлекает Pd(II) только на 28 %, что связано с сосуществованием в водных растворах наряду с  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и ВЗА  $\text{PdCl}_5^{3-}$ ,  $\text{PdCl}_6^{4-}$ , которые практически не экстрагируются в данных условиях [1].

**Таблица 1.** Извлечение хлоридных комплексов платиновых металлов жидкими анионообменниками в хлороформе

| Жидкий анионообменник    | $\text{PtCl}_6^{2-}$ | $\text{PdCl}_4^{2-}$ | $\text{RuCl}_6^{3-}$ | $\text{RhCl}_6^{3-}$ |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| <i>n</i> -додециламин    | 98                   | 74                   | 99                   | 88                   |
| Три- <i>n</i> -октиламин | 89                   | 28                   | 9                    | 5                    |

По экстракционной способности платиновые металлы с *n*-додециламином располагаются в ряд:  $\text{RuCl}_6^{3-}$ ,  $\text{PtCl}_6^{2-}$  >  $\text{RhCl}_6^{3-}$  >  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , с три-*n*-октиламином:  $\text{PtCl}_6^{2-}$  >  $\text{PdCl}_4^{2-}$  >  $\text{RuCl}_6^{3-}$  >  $\text{RhCl}_6^{3-}$ .

Анионообменный механизм экстракции и состав экстрагируемых соединений установлен методами ИК-спектроскопии, молекулярной абсорбционной спектрофотометрии, химического анализа.

Современные тенденции повышения экологической безопасности при разработке методов разделения и концентрирования основаны на применении малоопасных реагентов и двухфазных водных систем (ДВС). В качестве водорастворимых экстрагентов были исследованы спирты (этанол, изопропанол), полимеры (ПЭГ-1500) в присутствии высаливателя сульфата аммония (табл. 2). При выборе высаливателя учитывали устойчивость ацидокомплексов платиновых металлов с разными лигандами, которая увеличивается в следующей последовательности:  $\text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{CN}^-$ .

**Таблица 2.** Экстракция хлоридных ацидокомплексов аналитов в ДВС экстрагент –  $\text{NaCl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ , ( $\text{C}(\text{Me}) = 10^{-3} - 10^{-4}$  М,  $\text{C}(\text{H}^+) = 1$  М,  $[\text{Me}]/[\text{Cl}] = 1:17000$ )

| Ион                  | R, %  |                                 |                                 |
|----------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|
|                      | ПЭГ<br>( $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ) | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ |
| $\text{AuCl}_4^-$    | 99  | 99                              | 99                              |
| $\text{PdCl}_4^{2-}$ | 98  | 40                              | 25                              |
| $\text{IrCl}_6^{2-}$ | 96  | 23                              | 11                              |
| $\text{PtCl}_6^{2-}$ | 96  | 22                              | 13                              |
| $\text{RuCl}_6^{3-}$ | 10  | <0,1                            | <0,1                            |
| $\text{RhCl}_6^{3-}$ | 4   | <0,1                            | <0,1                            |

Однозарядный ацидокомплекс золота практически полностью извлекается этиловым, изопропиловым спиртом и ПЭГ. Для двухзарядных комплексов наблюдается дифференциация экстракционного поведения. Так, комплекс  $\text{PdCl}_4^{2-}$  практически полностью извлекается полиэтиленгликолем ( $R = 98\%$ ), а изопропиловым, этиловым спиртами на 25, 40% соответственно. Родий(III), рутений(III) в этих условиях не экстрагируются за счет образования ВЗА:  $\text{RhCl}_6^{3-}$ ,  $\text{RuCl}_6^{3-}$ . Это является основой экстракционного отделения однозарядных комплексов от двух- и более зарядных при использовании этилового, изопропилового спиртов и одно- и двухзарядных ацидокомплексов от ВЗА при использовании ПЭГ. Фактор разделения для пары  $\text{Pd(II)}/\text{Ru(III)}$  составляет 170, для  $\text{Pd(II)}/\text{Rh(III)}$  – 450. Различное экстракционное поведение разнозарядных хлоридных комплексов аналитов может быть объяснено влиянием содержания воды в органической фазе. Полиэтиленгликоль, содержащий, согласно литературным данным, до 70% воды, в большей степени экстрагирует гидратированные соединения, чем ИПС, содержание воды, в органической фазе которого составляет до 30%.



### Список литературы

1. Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С. Извлечение комплексов палладия(II) из хлоридных растворов жидкими анионообменниками / Химическая технология: Сборник тезисов и докладов Международной конференции по химической технологии ХТ'07. Т.4 / Под ред. А.А. Вошкина, А.И. Холькина. – М.: ЛЕНАНД, 2007. – С.227.

### 97

#### ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕВОЛОКНА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БИОСОВМЕСТИМЫМ ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ

Захаров Н.А.<sup>1</sup>, Ежова Ж.А.<sup>1</sup>, Коваль Е.М.<sup>1</sup>, Орлов М.А.<sup>1</sup>,  
Шелехов Е.В.<sup>2</sup>, Демина Л.И.<sup>3</sup>, Алиев А.Д.<sup>3</sup>, Киселёв М.Р.<sup>3</sup>,  
Матвеев В.В.<sup>3</sup>, Захарова Т.В.<sup>1</sup>, Ткачев А.Г.<sup>4</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва,

<sup>2</sup> НИТУ «МИСиС», г. Москва, <sup>3</sup> Институт физической химии

и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, г. Москва

<sup>4</sup> Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Определено влияние на морфологию и растворимость нанокристаллов гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (НКГА) углеволокна (УВ) при образовании композиционных материалов (КМ) состава ГА/УВ в ходе осаждения из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – $\text{H}_3\text{PO}_4$ –УВ– $\text{H}_2\text{O}$ .

Углеродные волокна (УВ) обладают уникальным комплексом физико-химических характеристик, что стимулирует широкое внедрение углеродных композиционных материалов (КМ) в ответственных, наукоемких отраслях науки и техники [1,2]. Свойство биосовместимости УВ с нативными тканями открывает возможности применения его в медицинских целях [3], включая создание искусственных сердечных клапанов, фиксация переломов костей, очистка крови и пр. [4,5]. Для увеличения адгезии возможна обработка поверхности УВ в ходе физических (холодная плазма, электролитическое воздействие) или химических (кислоты, соли) воздействий, создающая условия для возникновения химических и механических связей с окружающей средой [6].

Стехиометрический нанокристаллический гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (ГА) (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей

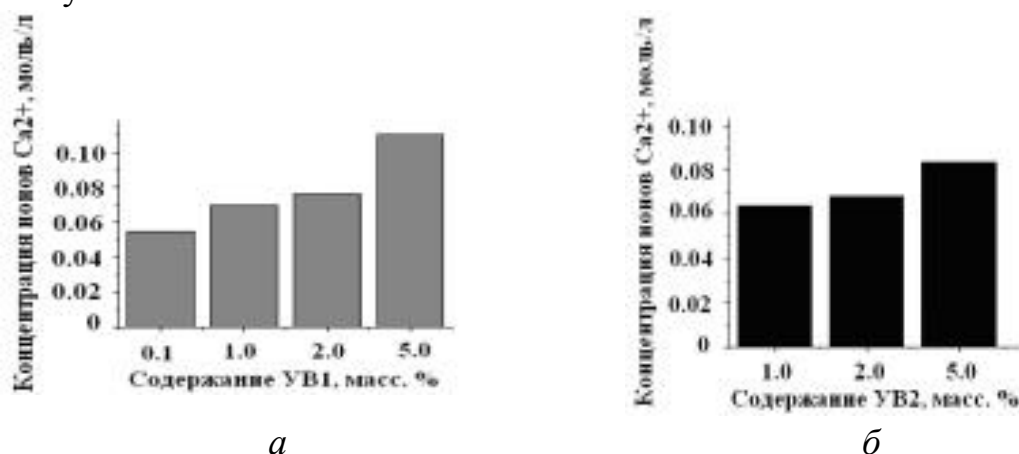
млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей [7]. КМ на основе ГА и УВ перспективны для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния УВ на минерализованные нативные ткани.

Результаты оценки взаимодействия УВ с ГА приведены для УВ,

- (1) УВ1, полученного промыванием дисперсии измельченного УВ в дистиллированной воде (300 мл) с добавлением этилового спирта (25 мл) в продолжение 30 мин при постоянном перемешивании под действием ультразвука (УЗ) и высушивании на воздухе и

- (2) УВ2, полученного кипячением дисперсии УВ в кипящей  $\text{HNO}_3$  (10 мин), затем промыванием дистиллированной водой и высушиванием на воздухе.

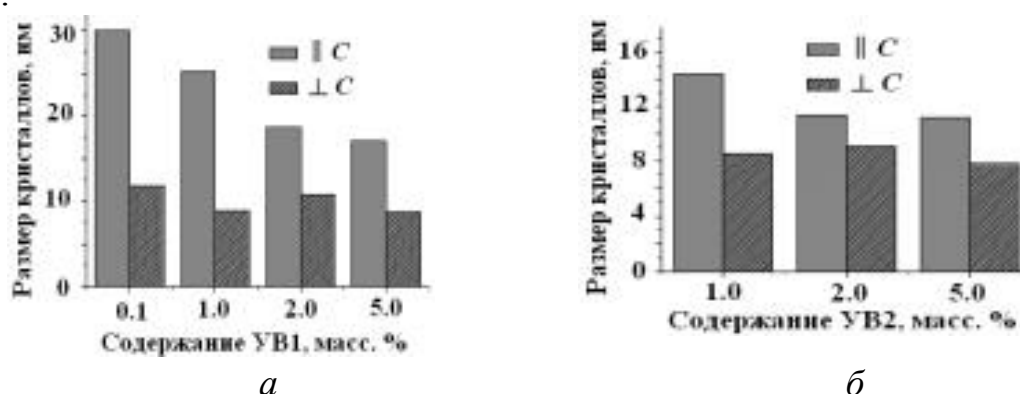
Синтез КМ ГА/УВ проводили осаждением из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$  по методике, аналогичной описанной ранее [8]. Для предварительной обработки (0.5 ч, комнатная температура) водной суспензии УВ и синтеза КМ использовали УЗ.



**Рис. 1.** Зависимость растворимости НКГА по  $\text{Ca}^{2+}$  (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания УВ в составе КМ ГА/УВ1 (*а*) и ГА/УВ2 (*б*).

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) в составе КМ ГА/УВ однофазного стехиометрического НКГА гексагональной сингонии, пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{m}$  и влиянии состава КМ и типа предварительной обработки УВ на размеры и морфологию НКГА (рис. 1, *а*, *б*). В случае КМ ГА/УВ1 происходит образование НКГА большего размера с большими значениями отношений  $c/a$  по сравнению с КМ ГА/УВ2. При этом в обоих случаях с ростом содержания УВ происходит уменьшение длины НКГА вдоль гексагональной оси “ $c$ ”, тогда как размеры НКГА в перпендикулярном направлении (вдоль оси “ $a$ ”) остаются практически неизменными.

Определение растворимости НКГА в составе КМ ГА/УВ (важнейшей характеристики биосовместимости) проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде методом измерения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  - ионов в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА. Для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) имел место рост растворимости НКГА в составе КМ ГА/УВ с ростом содержания УВ (рис. 2, а, б), несмотря на отличие в типах предварительной обработки УВ и размерах кристаллов НКГА. Следует отметить, что значения растворимости НКГА при высоких концентрациях УВ1 достигают более высоких значений по сравнению с УВ2.



**Рис. 2.** Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б) в зависимости от содержания УВ.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда Президиума РАН (ФНМ, ОХНМ).*

### Список литературы

1. Углеродные волокна. Пер. япон. /Под ред. С. Симамуры. - М.: Мир, 1987. – 304 с.
2. Углеродные волокна и углекомпозиы. Пер. англ. / Под ред. Э. Фитцера. – М.: Мир, 1988. - 336 с.
3. Аношкин, А.Н., Змеев Ю.А., Иванов, Д.С. и др. // Российский журнал биомеханики. – 2004. – Т. 8. - № 2. – С. 40-49.
4. Каданцева, А.И., Тверской, В.А. Углеродные волокна. – М.: Изд-во МГФТХТ, 2008. – 55 с.
5. Золкин, П.И., Каваленский, Г.А., Середя, А.П. и др. // Журнал клинической и экспериментальной ортопедии. – 2015. - № 2. – С.32-35.
6. Ma, Y., Wang, J., Xiaoping Cai, X. // J. Phy. Ast. – 2012. – V. 1. - № 1. – P. 60-65.
7. Захаров, Н.А., Калинин, В.Т // Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимировича. – М.: МАКС Пресс, 2015. - Т. 2. - С. 145-169.
8. Захаров, Н.А., Ткачев, А.Г., Демина, Л.И. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2016. - Т. 52. - № 2. - С. 1–12.

**ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА,  
ХИТОЗАНА И ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ  
ОСАЖДЕНИИ В СИСТЕМЕ**

**$\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО (25}^\circ\text{C)}$**

Захаров Н.А.<sup>1</sup>, Ежова Ж.А.<sup>1</sup>, Коваль Е.М.<sup>1</sup>, Орлов М.А.<sup>1</sup>,  
Шелехов Е.В.<sup>2</sup>, Демина Л.И.<sup>3</sup>, Алиев А.Д.<sup>3</sup>, Киселёв М.Р.<sup>3</sup>,  
Матвеев В.В.<sup>3</sup>, Ткачев А.Г.<sup>4</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», г. Москва, <sup>3</sup>Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, г. Москва

<sup>4</sup>Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Определен характер взаимодействия гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА), оксида графена (ГО) и хитозана  $((\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n)$  (ХИТ) в ходе образования нанокompозитов (НК) ГА/ХИТ/ГО в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО (25}^\circ\text{C)}$ , изученной методами растворимости (остаточных концентраций И.В. Тананаева) и измерения рН. С использованием методов физико-химического анализа (химического, РФА, ДТГ, ДТА, ИКС, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии) установлены взаимосвязи состав – условия синтеза – состав – структура - дисперсность – свойства для синтезированных НК и доказана возможность направленного синтеза НК с регулируемым содержанием ГА, ХИТ и ГО, описываемых брутто-формулой:

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n \cdot y \text{ГО} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x=0.1; 0.2; 0.3; y=0.6; 1.2; 2.4; z=6.0-7.4$ .

Анализ характера взаимодействия гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (основной неорганической компоненты костной ткани) с биополимерами и нанокуглеродными материалами (НУМ) актуально для создания костных имплантатов (керамических и в виде нанокompозитов (НК) на основе ГА и биополимеров) моделирующих состав и свойства костной ткани.

Хитозан  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$  (ХИТ) обладает биосовместимостью, биодegradацией, мукоадгезивностью, высокой технологичностью, антимикробной и антиоксидантной активностью, способностью связывать большое число органических водорастворимых веществ (бактериальные токсины и токсины, образующиеся в процессе пищеварения). Эти особенности ХИТ перспективно использовать для функционализации поверхности оксида графена (ГО) (аллотропной формы углерода, характеризующейся двумерной (2D) структурой и состоящей из одного или нескольких слоев гексагональной кристаллической решетки атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией) при создании НК ГА/ГО/ХИТ – материалов

для создания костных имплантатов с улучшенными механическими характеристиками.

НК ГА/ГО/ХИТ получали осаждением из водных растворов в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Исходными компонентами служили водные растворы  $\text{CaCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , аммиака, уксуснокислый 1% раствор ХИТ и водная дисперсия. Устойчивую водную дисперсию ГО готовили из водной пасты ГО с добавлением дистиллированной воды в ходе обработки в ультразвуковой ванне.

Реакции синтеза НК ГА/ГО/ХИТ проводили при постоянной концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-0.02}$  мол/л и гидроксида аммония - 10 мл концентрированного раствора аммиака. Соотношение  $n_1=\text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и значения pH в изученной системе соответствовали условиям получения стехиометрического ГА в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Отношения компонентов в исходных смесях изученной системы соответствовали значениям:  $n_1=\text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=1.67$ ;  $n_2=\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=0.0167$ ; 0.0333; 0.05;  $n_3=\text{ГО}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=0.1\text{-}0.4$ . В ходе процесса синтеза к водной суспензии ГО добавляли уксуснокислый раствор ХИТ, затем раствор  $\text{CaCl}_2$ , после чего проводили осаждение из раствора твердой фазы смешанным раствором, содержащим  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NH}_3$ . Перемешивание до достижения полного равновесия проводили в течение 14 суток магнитной мешалкой.

В образовавшемся супернатанте определяли pH, содержание ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и фосфат-ионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Методы аппаратного физико-химического анализа продуктов синтеза включали РФА, ДТГ, ДТА, ИКС, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию (СЭМ, ПЭМ).

Экспериментальные результаты изучения системы  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) методами растворимости (остаточных концентраций) и измерения pH (табл. 1) позволяют констатировать образование в ходе синтеза однородных продуктов либо в виде стехиометрического ( $\text{Ca/P}=1.67$ ), частично замещенного карбонатом ГА (в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ), либо НК ГА/ГО/ХИТ различного состава в системах  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО}$ , содержащих ГО и ХИТ.

Результаты физико-химического анализа полученных продуктов синтеза позволяют охарактеризовать образующиеся в ходе синтеза НК ГА/ГО/ХИТ как однородные твердые фазы на основе стехиометрического НКГА, ГО и ХИТ, состав которых может быть описан брутто-формулой  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot y \text{ГО} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , где  $x=0.1$ ; 0.2; 0.3;  $y=0.6$ ; 1.2; 2.4;  $z=6\text{-}7,4$ .

**Таблица 1.** Остаточные концентрации и состав продуктов синтеза в системе  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО (25}^\circ\text{C).}^*$

| №<br>об-<br>раз-ца | n <sub>2</sub> | n <sub>3</sub> | рН   | Найдено в<br>растворе,  |                               | n <sub>4</sub> | n <sub>5</sub> | n <sub>6</sub> | Состав твердой фазы  |
|--------------------|----------------|----------------|------|-------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|----------------|--|
|                    |                |                |      | г-ион/л·10 <sup>3</sup> |                               |                |                |                |  |
|                    |                |                |      | Ca <sup>2+</sup>        | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |                |                |                |  |
| 1                  | -              | -              | 10,2 | 0,33                    | 0,2                           | 1,67           | -              | -              | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O  |
| 2                  | 0,0167         | -              | 10,0 | 0,2                     | 0,1                           | 1,67           | 0,0167         | -              | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,1(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·7,2H <sub>2</sub> O       |
| 3                  | 0,0167         | 0,1            | 10,0 | 0,33                    | 0,2                           | 1,67           | 0,0167         | 0,1            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,1(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·0,6ГО·7H <sub>2</sub> O   |
| 4                  | 0,0167         | 0,2            | 10,0 | То<br>же                | То<br>же                      | 1,67           | 0,0167         | 0,2            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,1(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·1,2ГО·6,7H <sub>2</sub> O |
| 5                  | 0,0167         | 0,4            | 10,0 | "                       | "                             | 1,67           | 0,0167         | 0,4            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,1(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·2,4ГО·7,4H <sub>2</sub> O |
| 6                  | 0,0333         | 0,1            | 10,3 | "                       | "                             | 1,67           | 0,0333         | 0,1            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,2(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·0,6ГО·6,4H <sub>2</sub> O |
| 7                  | 0,0333         | 0,2            | 10,3 | "                       | "                             | 1,67           | 0,0333         | 0,2            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,2(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·1,2ГО·6,7H <sub>2</sub> O |
| 8                  | 0,0333         | 0,4            | 10,0 | "                       | "                             | 1,67           | 0,0333         | 0,4            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,2(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·2,4ГО·6,5H <sub>2</sub> O |
| 9                  | 0,05           | 0,1            | 10,2 | 2,0                     | 1,2                           | 1,67           | 0,05           | 0,1            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,3(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·0,6ГО·6,1H <sub>2</sub> O |
| 10                 | 0,05           | 0,2            | 10,0 | 2,0                     | 1,2                           | 1,67           | 0,05           | 0,2            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,3(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·1,2ГО·6,5H <sub>2</sub> O |
| 11                 | 0,05           | 0,4            | 10,0 | 2,0                     | 1,2                           | 1,67           | 0,05           | 0,4            | Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·<br>0,3(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> )·2,4ГО·6,1H <sub>2</sub> O |

\*В исходных смесях: концентрация  $\text{NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4$  - 0,02 мол/л;  $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4 = 1,67$ ;  $n_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4/(\text{NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4$ ;  $n_3 = \text{ГО}/(\text{NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4$ . В твердых фазах:  $n_4 = \text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ ;  $n_5 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4/\text{PO}_4^{3-}$ ;  $n_6 = \text{ГО}/\text{PO}_4^{3-}$ .

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда  
Президиума РАН (ОХНМ).*

## ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ХАРАКТЕР ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ

Захаров Н.А.<sup>1</sup>, Ежова Ж.А.<sup>1</sup>, Коваль Е.М.<sup>1</sup>, Орлов М.А.<sup>1</sup>,  
Шелехов Е.В.<sup>2</sup>, Демина Л.И.<sup>3</sup>, Алиев А.Д.<sup>3</sup>, Киселёв М.Р.<sup>3</sup>,  
Матвеев В.В.<sup>3</sup>, Захарова Т.В.<sup>1</sup>, Ткачев А.Г.<sup>4</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, г. Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», г. Москва, <sup>3</sup>Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, г. Москва

<sup>4</sup>Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

E-mail: zakharov@igic.ras.ru

Определено влияние состава и типа наноуглеродного материала (НУМ) (оксид графена (ГО), криорасширенный оксид графена (ГОК)) на морфологию нанокристаллов биосовместимого гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (НКГА) и их растворимость в составе композиционного материала (КМ) ГА/НУМ.

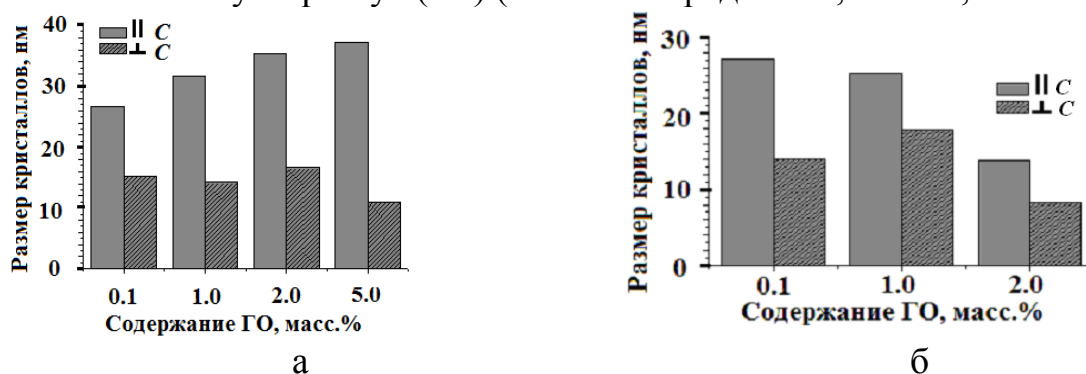
В настоящее время имеется лишь незначительная информация по поводу взаимодействия оксида графена (ГО) с биологическими системами [1]. Литературные данные о токсичности *in vitro* графеновых материалов позволяют предполагать, что, подобно другим углеродным наноматериалам, особенности их физико-химических характеристик могут играть значительную роль в биологической активности этого нового класса материалов [2]. Получение ГО, как правило, связано с ультразвуковой обработкой оксида графита [3,4]. Перспективы использования ГО для получения композиционных материалов (КМ) медицинского назначения и растущее применение ГО в промышленности делают актуальной задачу определения особенностей его взаимодействия с нативными тканями, в частности, с костной тканью.

Стехиометрический нанокристаллический гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) (НКГА), являясь кристаллохимическим аналогом неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих, служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей. Создание КМ на основе ГА и ГО представляется перспективным подходом для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния ГО на минерализованные нативные ткани.

Для синтеза были использованы образцы ГО двух типов. Образцы, обозначенные как ГО, были получены из природного графитового порошка с использованием модифицированного метода, описанного в [6,7]

(г. Тамбов, РФ, ООО «ТИТЦМ», А.Г. Ткачев). Образцы, обозначенные как ГОК, получали по методике [8] с последующей обработкой в виде криорасширения, приводившей к измельчению пластин ГОК (г. Минск, Беларусь, ООО «НаноБел», В.П. Новиков). Образцы ГОК на картинах просвечивающей электронной микроскопии отображались в виде наноразмерных объектов (порядка 500-800 нм), по сравнению с ГО (микроны), размерами.

Синтез КМ на основе ГА и наноуглеродных материалов (НУМ) проводили осаждением из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-НУМ-H}_2\text{O}$  по методике, аналогичной [9]. Для предварительной обработки (0.5 ч, комнатная температура) водной суспензии НУМ и синтеза КМ использовали ультразвук (УЗ) (УЗ ванна Град 13-35, 205 Вт, 35 КГц).



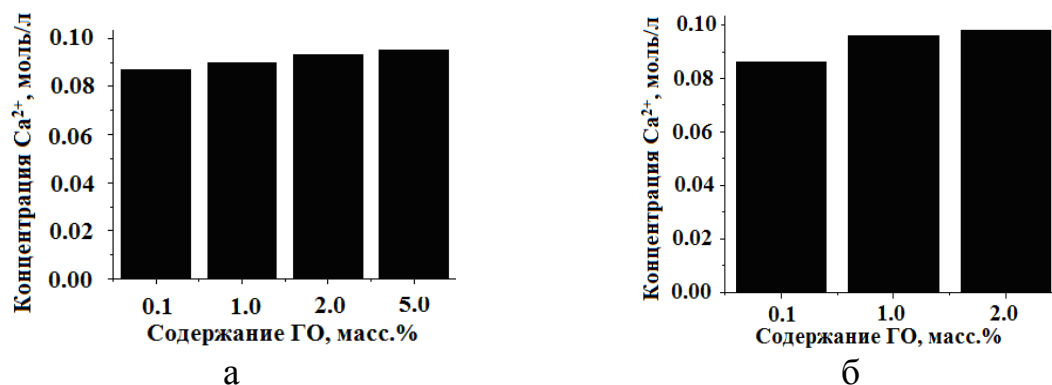
**Рис. 1.** Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/ГО (а) и ГА/ГОК (б) в зависимости от содержания НУМ.

Как видно (рис. 1, а, б), тип НУМ (прежде всего, его размеры) влияет на размеры и морфологию НКГА в составе КМ ГА/НУМ. Если в случае ГО происходит удлинение НКГА вдоль направления гексагональной оси “с” с ростом содержания ГО в составе КМ, то для ГОК характерно уменьшение длины вдоль “с” с увеличением содержания ГОК. При этом влияние содержания НУМ в КМ на изменение размеров в перпендикулярном направлении (вдоль гексагональной оси “а”) сказывается не столь значительно.

Оценку влияния содержания и типа НУМ на свойства КМ ГА/НУМ проводили на основе анализа их влияния на растворимость НКГА в составе КМ – важнейшую характеристику биосовместимости ГА. Определение растворимости продуктов синтеза проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде методом измерения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  - ионов в растворе комплексометрическим титрованием раствором ЭДТА.

Результаты определения растворимости НКГА (дистиллированная вода, измерение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  комплексометрическим титрованием ЭДТА) свидетельствуют о росте растворимости НКГА в составе КМ (рис. 2, а, б) несмотря на различия в изменении морфологии НКГА с ростом содержания НУМ (ГО, ГОК) в составе КМ ГА/НУМ.





**Рис. 2.** Зависимость растворимости НКГА по  $\text{Ca}^{2+}$  (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания НУМ в составе КМ ГА/ГО (а) и ГА/ГОК (б).

*Работа поддерживалась Фондами Президиума РАН (ФНМ, ОХНМ).*

### Список литературы

1. Захаров, Н.А., Калинин, В.Т. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии* / Под ред. А.И. Григорьева, Ю.А. Владимирова. – М.: МАКС Пресс, 2015. – Т. 2. – С. 145-169.
2. Sasidharan A., Panchakarla L.S., Chandran P. et al. // *Nanoscale*. - 2011. - V. 3. - № 6. - P. 2461–2464.
3. Boehm H.P., Clauss A., Hofmann U. et al. Dünnsche Kohlenstoff-folien // *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete*. - 1962. - V. 17. - № 3. - P. 150-153.
4. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. - М.: Книжный дом «Либроком», 2012. - 104 с.
5. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates // *Biomater*. - 2011. - V. 1. - № 2. - P. 121-164.
6. Hummers W.S., Offeman, R.E. Preparation of graphite oxide // *J. Am. Chem. Soc.* - 1958. - V. 80. - № 6. - P. 1339-1345.
7. Kovtyukhova N.I., Ollivier, P.J., Martin, B.R. et al. // *Chem. Mater.* - 1999. - V. 11. - № 3. - P. 771–778.
8. Новиков В.П., Кирик С.А. Низкотемпературный способ получения графена // *Письма в ЖТФ*. - 2011. - Т. 37. - № 12. - С. 44-49.
9. Захаров Н.А., Ткачев А.Г., Демина Л.И. и др. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. - 2016. - Т. 52. - № 2. - С. 1–12.

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МОЛИБДЕНОМ ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ДИНАМИКУ СОРБЦИИ МЫШЬЯКА(V) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Земскова Л.А.<sup>1</sup>, Войт А.В.<sup>1</sup>, Шлык Д.Х.<sup>1</sup>, Полякова Н.В.<sup>1</sup>, Баринов Н.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток,*

<sup>2</sup>*Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток,*

*e-mail: zemskova@ich.dvo.ru*

В последние годы в области создания новых сорбционных материалов, используемых в экологических целях для концентрирования микрокомпонентов, наблюдается тенденция к получению гибридных сорбционных материалов. Интерес к органо-неорганическим композитным сорбентам обусловлен возможностью сочетания свойств входящих в них компонентов. В качестве перспективных неорганических сорбционных материалов рассматриваются ультрадисперсные порошки оксидов металлов, а носителей этих порошков – пористые матрицы или полимерные материалы. Природный полисахарид хитозан, относящийся к биodeградируемым, биосовместимым полимерам с возобновляемым источником сырья для его получения, достаточно часто упоминается в составе сорбционных композиционных материалов.

В сорбционных технологиях, используемых для извлечения мышьяка, применяются наиболее распространенные оксиды железа и активированный оксид алюминия, фотокатализаторы - оксиды титана, эффективные окисляющие агенты - оксиды марганца и другие неорганические материалы. Многообразие композитных материалов для извлечения мышьяка обусловлено не только большим числом используемых неорганических порошков оксидов, но и структурными особенностями хитозана, позволяющими сформировать композитные сорбционные материалы в виде хлопьев, гранул, волокон или полых волокон, мембран или губок.

Методы, используемые для получения материалов, отличаются большим разнообразием – от адсорбционно-осадительных до коагуляции суспензий хитозана с порошком оксида. Осаждение хитозана в виде тонких слоев на поверхность пористых материалов предназначено для того, чтобы увеличить удельную поверхность, улучшить механические свойства и обеспечить доступность к большинству аминогрупп полимера.

В настоящей работе исследованы в динамических условиях сорбционные и кинетические характеристики композитных сорбентов на основе хитозана, осажденного в различных солевых формах на углеродное волокно (УВ) с получением хитозан-углеродных материалов (ХУМ), с последующей модификацией их молибденом.

Необходимость модификации молибденом обусловлена несколькими причинами: молибден обладает сродством к мышьяку(V) благодаря образованию прочного арсенат-молибдатного комплекса, молибден хорошо сорбируется хитозаном и углеродными сорбентами. Кроме того, хитозан, модифицированный Mo, является эффективным сорбентом по отношению к As(V) в области низких концентраций.

ХУМ получены путем осаждения хитозана концентрированным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или адсорбцией хитозана на углеродное волокно (при потенциале разомкнутой цепи), а также путем осаждения хитозана на углеродное волокно при электрохимической поляризации УВ в качестве электрода (в скобках указан потенциал поляризации в мВ отн. Ag/AgCl).

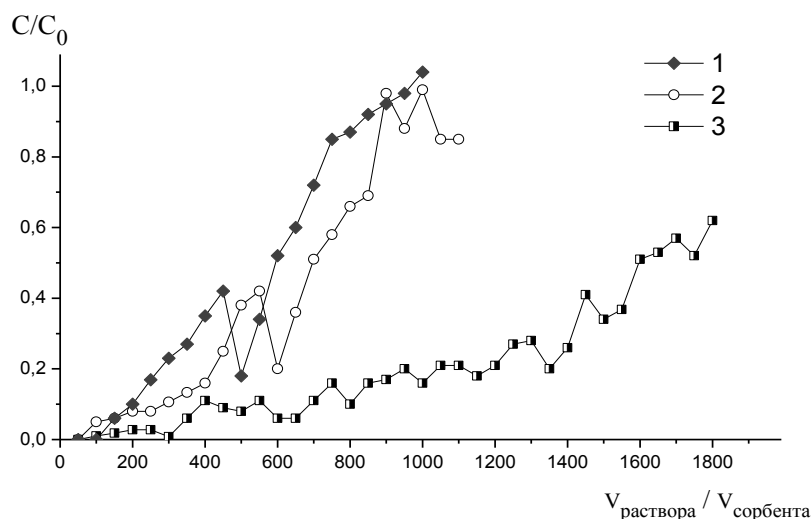
Модификацию углеродного волокна и хитозан-углеродных материалов молибденом осуществляли методом адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия при pH 3.0, оптимальном как для хитозана, так и углеродного волокна.

**Таблица 1.** Содержание Mo в приповерхностном слое сорбентов по данным энерго-дисперсионного анализа

| Образец               | ХУМ(-900) – Mo | ХУМ(SO <sub>4</sub> ) – Mo | УВ исх. - Mo | ХУМ(+900) - Mo |
|-----------------------|----------------|----------------------------|--------------|----------------|
| Количество измерений  | 12             | 9                          | 21           | 15             |
| Содержание Mo, вес. % | 20.2±6.9       | 9.2±3.6                    | 4.2±0.6      | 5.5±0.3        |

По результатам исследования сорбционных свойств по отношению к молибдену и изучения поверхности сорбента методом СЭМ с использованием энергодисперсионного анализа (ЭДА), установлено, что содержание молибдена, находящегося в объеме сорбента и на его поверхности различается. Адсорбционные данные показывают примерно одинаковое содержание молибдена в объеме всех сорбентов при одной заданной концентрации. Тогда как по данным ЭДА на поверхности ХУМ(-900)-Mo содержание Mo в ~1.5-4 раза больше, чем в остальных ХУМ (табл. 1), что косвенным образом свидетельствует о разной подвижности полиядерных форм молибдена в полученных материалах.

Динамические характеристики сорбции мышьяка(V) из растворов, приготовленных на бидистиллированной воде, полученными сорбентами изучали в колонке диаметром 0.9 см и высотой 5.8 см. Объем загруженного слоя сорбента составлял 1мл с плотностью набивки 0.15-0.16 г/мл. Раствор мышьяка(V) с концентрацией ~100 мкг/дм<sup>3</sup>, pH 2.9 подавали в колонку со скоростью ~1 мл/мин. Пробы на содержание As(V) анализировали по мере пропускания 50 мл раствора.



**Рис.** Выходные кривые сорбции As(V) сорбентами: 1 – УВ-Мо, 2 – ХУМ(-900)-Мо, 3 – ХУМ(SO<sub>4</sub>)-Мо; pH 2.9, C<sub>0</sub>= 105 мкг/л

**Таблица 2.** Характеристики сорбентов по отношению к мышьяку (V)

| Сорбент                  | Длительность фильтроцикла, мл | Объем до 0.05 мкг/мл, мл | Полная динамическая емкость, мкг/г | Емкость до 0.05 мкг/мл, мкг/г |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| УВ(исх)-Мо               | 970                           | 600                      | 396                                | 143                           |
| ХУМ(б/п)-Мо              | 950                           | 640                      | 517                                | 190                           |
| ХУМ(-900)-Мо             | 1000                          | 700                      | 558                                | 199                           |
| ХУМ(SO <sub>4</sub> )-Мо | -                             | 1600                     | -                                  | 574                           |

Выходные кривые сорбции мышьяка (V) некоторыми из полученных сорбентов представлены на рисунке. Как следует из приведенных данных сорбенты УВ-Мо и ХУМ(-900)-Мо имеют примерно одинаковую динамическую емкость, которая достигается при пропускании 900-950 колоночных объемов раствора (к.о., V раствора/V сорбента). Тогда как полная обменная емкость сорбента ХУМ(SO<sub>4</sub>)-Мо не достигается даже при пропускании 1800 мл (к.о.) раствора. Емкость сорбентов до проскока приведена в табл. 2.

Отличительные сорбционные характеристики ХУМ(SO<sub>4</sub>), модифицированного молибденом, обусловлены, по всей видимости, особенностями осаждения хитозана на поверхность УВ (концентрированным раствором сульфата натрия) и присутствием в сорбенте молибдат-ионов, определяющими высокую сорбционную емкость по отношению к As(V).

## ДИФФУЗИЯ АМИНОКИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ ЧЕРЕЗ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Кабанова В.И., Бойкова И.Ю., Ланцузская Е.В., Елисеева Т.В.  
ФГБОУ ВО «Воронежский Государственный Университет», г. Воронеж,  
E-mail: vikalite@mail.ru

Аминокислоты – важные биологически активные вещества, которые широко востребованы в пищевых, косметических и фармацевтических производствах в качестве добавок, активных компонентов лекарственных препаратов. Возрастающий спрос на аминокислоты обусловлен быстрым развитием молекулярной биологии, генетики, биофизики, других разделов современной химии и биологии. Извлечение аминокислот из растворов, полученных после микробиологического синтеза, а также их очистка от минеральных примесей – актуальная биотехнологическая и аналитическая задача, которая успешно решается методом электродиализа. Однако на стадии разделения или очистки аминокислот наблюдаются значительные потери целевого продукта за счёт диффузии через ионообменные мембраны. Для оценки потерь аминокислоты, обусловленных диффузионным массопереносом, проведены эксперименты по диализу индивидуальных и смешанных растворов глицина и нитрата калия в системе с гетерогенными анионообменными мембранами МА-41 и МА-41П, находящимися в различных исходных ионных формах.

Эксперименты по диализу проводили в непроточной двухсекционной ячейке, одна из секций которой заполнялась дистиллированной водой, другая – растворами соли и аминокислоты с различными концентрациями. Растворы в секциях непрерывно перемешивались. Секции разделяла гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 или МА-41П.

Рассмотрено влияние различий структуры мембран на массоперенос компонентов. Полученные кинетические зависимости показали, что поток нитрата калия через мембрану МА-41П значительно выше, чем через мембрану МА-41. Гетерогенные мембраны МА-41 и МА-41П в своей структуре имеют одинаковые составные повторяющиеся звенья с четвертичными аммониевыми основаниями в качестве фиксированных групп. Однако мембрана МА-41П обладает более развитой системой пор, что приводит к интенсификации массопереноса нитрата калия через данную мембрану. Для глицина наблюдаются аналогичные зависимости. Рассчитанные в работе значения плотности потоков аминокислоты для всех исследуемых образцов мембран имеют порядок  $10^{-10}$  моль/см<sup>2</sup>с, что предполагает значимый вклад в величины суммарных потоков при электродиализе, поэтому потери целевого продукта при деминерализации растворов микробиологического синтеза аминокислоты могут быть

существенными. Более показательной величиной по сравнению с плотностью потока является величина коэффициента диффузионной проницаемости. В работе установлено, что проницаемость мембран для глицина и нитрата калия убывает в ряду МА-41П > МА-41 (ОН-форма) > МА-41 (смеш. форма), то есть наименее проницаемой для аминокислоты и соли является мембрана МА-41, которая находится в смешанной форме.

В работе также установлено влияние концентрации исходного раствора глицина на коэффициент диффузионной проницаемости для образцов мембраны. Увеличение концентрации внешнего раствора аминокислоты приводит к снижению диффузионной проницаемости мембраны как в гидроксильной, так и в смешанной форме. Это можно объяснить особым характером взаимодействия аминокислоты с мембраной, который заключается в адсорбции глицина на поверхности мембраны. Согласно микрогетерогенной модели ионообменная мембрана в своей структуре имеет межгелевые промежутки – микропоры, полости и другие дефекты структуры, не содержащие фиксированных ионов. Ионы глицина заполняют межгелевые промежутки – микропоры, которые присутствуют в структуре мембраны, тем самым затрудняя движение аминокислоты по порам.

В многокомпонентных растворах происходит сопряжение движущих сил и потоков, поэтому одной из задач работы стало исследование взаимного влияния компонентов в системе аминокислота – минеральная соль. Анализ данных показал, что массоперенос глицина и нитрата калия через мембрану МА-41 в смешанной форме при диализе двухкомпонентных растворов снижается по сравнению с массопереносом компонентов при диализе индивидуальных растворов, что свидетельствует о конкурирующем транспорте аминокислоты и соли, а также о затруднении диффузии минеральной соли из-за объёмных ионов аминокислоты, находящихся на поверхности и в порах мембраны. Также при исследованных значениях концентрации перенос нитрата калия меньше, чем перенос глицина. Поток соли может снижаться из-за действия доннановского исключения, которое проявляется в электростатическом отталкивании коионов и приводит к снижению массопереноса нитрата калия.

Сравнение экспериментально полученных диффузионных потоков глицина и нитрата калия через анионообменные мембраны из индивидуальных и смешанных растворов показывает взаимное влияние компонентов системы, которое выражается в конкурирующем транспорте аминокислоты и соли, а также влияние типа мембраны на массоперенос. Полученные данные позволяют оценить диффузионные потери целевого продукта при электромембранной деминерализации и выбрать оптимальные условия для извлечения аминокислот.

## СРАВНЕНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ И НЕПРЕРЫВНОЙ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПЕПТИДОВ

Кириянов А.Ю.<sup>1</sup>, Карасев В.С.<sup>2</sup>, Салионов Д.С.<sup>1</sup>, Староверов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,  
rix8709@mail.ru.*

<sup>2</sup>*ЗАО "БиоХимМак СТ", г. Москва, karasev@bcmst.ru.*

Внедрение методов непрерывной хроматографии в технологию очистки пептидов позволяет увеличить производительность при снижении расхода растворителя и увеличении выхода целевого пептида. Это заметно снижает стоимость процесса, так как стадия ВЭЖХ очистки вносит значительный вклад в общие затраты при производстве таких субстанций.

В настоящей работе мы провели сравнительные исследования метода многоколоночной хроматографии в градиенте подвижной фазы (MCSGP) с традиционной обращенно-фазовой ВЭЖХ для ряда пептидов, отличающихся молекулярной массой и качеством исходного сырья.

Изучение непрерывного MCSGP процесса осуществляли на хроматографической системе Contichrom Cube<sup>+</sup> (CHROMACON, Швейцария) в комплектации ВЭЖХ. Традиционный процесс проводили на хроматографической системе Smartline (KNAUER, Германия).

Исследованы различные варианты обращенно-фазовой хроматографии с использованием кремнеземных сорбентов Диасфер-110-С16 и Диасфер-110-С18 (ЗАО «БиоХимМак СТ», Россия), Kromasil-С18 (Akzo Nobel, Швеция) и сорбентов MCI GEL CHP20/С04 и CHP20/С10 на основе полистирола (Mitsubishi, Япония).

Как правило, исходное синтетическое сырье для очистки пептидов содержит сильно удерживаемые компоненты, что значительно увеличивает время регенерации системы и может изменить сорбционные характеристики сорбента при длительном использовании. Для удаления сильно удерживаемых примесей нами была использована схема с предварительной очисткой в режиме флеш-хроматографии на гидрофобном стиролдивинилбензольном сорбенте Диасфер-100-СТ или на сорбенте Диасфер-110-С16 на основе силикагеля в зависимости от состава исходного сырья.

Детально исследованы различные варианты очистки карбетоцина (циклического нанопептида, мол.вес - 1 кДа) из синтетического сырья с 50%-ным и 90%-ным содержанием целевого компонента до требований нормативной документации (более 99%).

Оптимальный результат в традиционном варианте ВЭЖХ очистки достигнут на колонке Kromasil-100-10-С18. Выход целевого вещества составил 70-75% при степени очистки более 99% в системе буферных

растворов вода–ацетонитрил-трифторуксусная кислота. Нагрузка достигает 6,4 мг сырья на 1 мл сорбента. Остальные 20-25% карбетоцина содержатся в боковых фракциях, требующих рехроматографии, что значительно снижает производительность и увеличивает расход элюента.

Устойчивого процесса очистки пептида в режиме MCSGP мы достигли, снизив нагрузку до 5,2 мг сырья на 1 мл сорбента. При этом коэффициенты разбавления боковых фракций в точках переноса вещества с одной колонки на другую, определенные на основе формы градиента и его состава, обеспечивали воспроизводимые характеристики разделения во втором цикле нанесения сырья. С увеличением количества циклов выход продукта увеличивается и достигает величины 92,5% после десяти циклов при степени очистки целевого вещества более 99,5%.

За счет увеличения выхода продукта и непрерывного режима разделения, производительность очистки увеличивается более чем в три раза (для десяти циклов) при снижении расхода элюента на 40-50%.

Для других пептидов также достигнуто увеличение производительности при снижении расхода растворителя.

### 103

#### **ТРАНСПОРТ ИОНОВ АММОНИЯ И НИТРАТ-ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ**

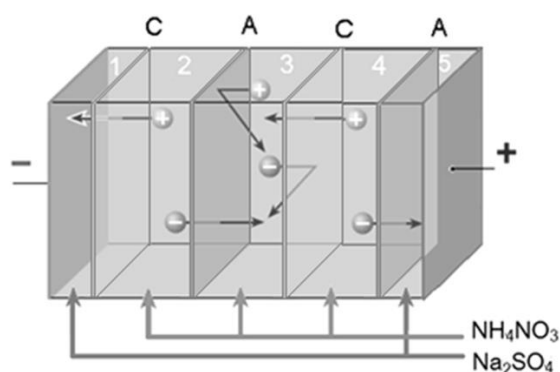
Козадерова О.А., Ким К.Б., Нифталиев С.И.  
*ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный  
университет инженерных технологий», г. Воронеж*

Сточные воды от производства азотсодержащих минеральных удобрений содержат в качестве основных компонентов ионы аммония и нитрат-ионы. Использование электродиализа для таких систем позволяет получить более концентрированный солевой раствор и вернуть в технологический процесс значительную долю  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Цель работы – исследование транспорта  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  - ионов через мембраны при электродиализе раствора нитрата аммония с концентрацией 0,012 М, моделирующего сточные воды производства азотсодержащих минеральных удобрений, в широком диапазоне плотности тока.

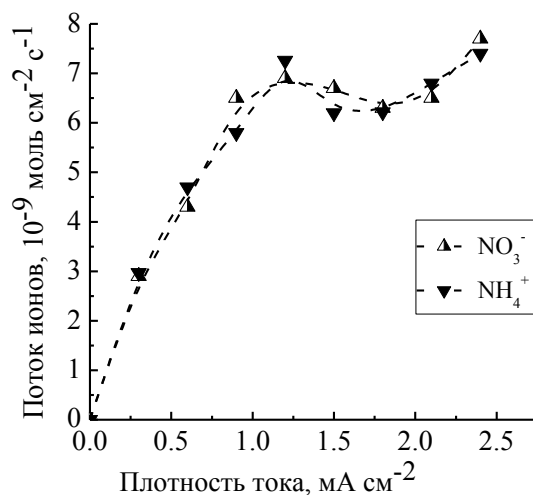
Эксперимент проводили в пятисекционной электродиализной ячейке проточного типа (рис. 1) с межмембранным расстоянием 0,2 см и рабочей площадью мембраны 67 см<sup>2</sup>. В ячейке применялись мембраны МК-40 и МА-41 производства ОАО "Щекиноазот".





**Рис.1.** Электродиализная ячейка. С – катионообменные мембраны, А – анионообменные мембраны.

Зависимость потока ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  при электродиализе раствора нитрата аммония от плотности тока показана на рис. 2. С увеличением значений  $i$  перенос ионов возрастает, но после достижения величины в  $1,2 \text{ мА/см}^2$ , которая соответствует предельной плотности тока, наблюдается уменьшение потока противоионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  через мембраны. При превышении предельной диффузионной плотности тока начинается перенос ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , образующихся при необратимой диссоциации воды [1]. В этом случае вместе с ионами  $\text{NO}_3^-$  переносятся ионы  $\text{OH}^-$ , а с  $\text{NH}_4^+$  – ионы  $\text{H}^+$ . Конкурирующий перенос двух типов противоионов через мембрану приводит к уменьшению эффективного переноса ионов соли.



**Рис. 2.** Зависимость потоков ионов  $\text{NH}_4^+$  через МК-40 и  $\text{NO}_3^-$  через МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора нитрата аммония с концентрацией  $0,012 \text{ М}$

Рост потоков ионов  $\text{NH}_4^+$  через МК-40 и  $\text{NO}_3^-$  через МА-41 при плотности тока выше  $1,75 \text{ мА/см}^2$  можно связать с эффектом экзальтации [2], который заключается в том, что электрическое поле продуктов диссоциации воды, образовавшихся вблизи границы мембрана-раствор в секции обессоливания, воздействуют на ионы соли, изменяя их потоки. Например, ионы  $\text{H}^+$ , появившиеся вблизи анионообменной мембраны,

притягивают анионы соли, в результате чего их поток превышает свое предельное значение.

**Таблица.** Диффузионно-кинетические параметры ионов

|                 | Радиус гидратированного иона, нм [4] | Предельная электрическая подвижность в растворе, $\text{см}^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ [4] | Коэффициент диффузии в мембране, $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ |
|-----------------|--------------------------------------|--|--|
| $\text{NH}_4^+$ | 0,243                                | 73,5   | 3,01   |
| $\text{NO}_3^-$ | 0,257                                | 71,5   | 3,30   |

Потоки  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$  при электродиализе модельного раствора нитрата аммония практически совпадают. Это можно объяснить тем, что ионы имеют близкие диффузионно-кинетические характеристики в мембранах и растворах (табл.), а в модельном растворе находятся в эквимольном соотношении. Коэффициенты диффузии ионов в мембране, представленные в таблице, были получены из данных по электропроводности мембран, измеренных контактно-разностным методом [3].

Таким образом, изучен транспорт ионов аммония и нитрат-ионов через ионообменные мембраны при электродиализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в широком диапазоне плотности тока. Уменьшение потоков ионов соли при превышении предельной диффузионной плотности тока связано с конкурентным переносом ионов электролита и продуктов диссоциации воды –  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  - ионов – через мембраны.

#### Список литературы

1. Шапошник В.А., Козадерова О.А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 8. С. 870 – 875.
2. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах // М. : Наука. 1996. – 392 с.
3. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. // М. : МФТИ. 2001. – 200 с.
4. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. // М. : Современная школа, 2005. – 608 с.

## КОНКУРЕНТНАЯ СОРБЦИЯ Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ГИДРАЗОННЫМИ И АЗОГИДРАЗОННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Коншина Дж.Н., Коншин В.В.

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,  
jfox@list.ru*

На данный момент предложено большое количество сорбционно-спектроскопических методик разделения, концентрирования, определения токсичных анионов и катионов. Для описания гетерогенных процессов сорбции используют равновесные и кинетические характеристики системы. Значения максимальной сорбционной емкости, полученной в выбранных значениях рН среды и ионной силы, позволяет правильно подобрать массу сорбента позволяет предотвратить потери токсикантов на стадии концентрирования. Кинетические характеристики гетерогенного процесса сорбции играют важную роль при оценке времени необходимого для извлечения анионов и катионов. Однако, равновесные и кинетические характеристики системы обычно получают и описывают, исследуя бинарные системы, состоящие из интересующего аниона или катиона и сорбента. Предлагаемые модифицированные сорбционные материалы в большинстве своем обладают высокими значениями сорбционной емкости и скоростью сорбции по отношению к выбранным анализам. Однако этих характеристик оказывается недостаточно для оценки поведения системы, содержащей несколько конкурирующих между собой катионов или анионов на различных уровнях концентраций. Такая оценка является необходимой, так как позволяет не только выявить возможные потери при извлечении ионов из сложных по составу систем, но и построить ряды средства модифицированной поверхности сорбционного материала.

В нашей группе проведено систематическое изучение силикагелей с ковалентно иммобилизованными тиосемикарбазидными и формазановыми группами в условиях конкурентной сорбции из мультикомпонентных систем, и предложен методологический подход к выявлению избирательности и селективности модифицированного сорбционного материала в этих условиях. Данный подход предусматривал следующие этапы:

– изучение поведения бинарных систем в условиях равновесия, содержащих, модифицированный силикагель и катион металла (при рН среды, обеспечивающем максимальный коэффициент распределения ионов металлов), построение изотерм сорбции и расчет максимальной сорбционной способности по отношению к выбранным катионам металлов;

– изучение поведения мультикомпонентной системы в условиях равновесия и конкурентной сорбции, когда молярное соотношение функциональных групп и аналитов 1 : 1;

– построение кинетических кривых сорбции для бинарных и мультикомпонентных систем, когда количество функциональных групп значительно (более 50 - 100 раз) превышает количество ионов металлов. Обработка полученных интегральных кинетических кривых в координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка и уравнения Еловича;

– оценку адекватности применения кинетического уравнения (для выбранного уровня концентраций) путем сравнения коэффициента аппроксимации и расчёта величины дисперсии неадекватности и сопоставления ее с табличной величиной. Расчёт значений максимальной сорбционной емкости для выбранной начальной концентрации сорбата из кинетических уравнений и сравнение ее с экспериментальной величиной;

– построение рядов сродства выбранных катионов металлов к поверхности на основе значений достигаемых равновесных емкостей, рассчитанных из кинетических уравнений для монокомпонентных и многокомпонентных систем, использовали для построения элюотропных рядов сродства и оценки взаимного влияния аналитов, когда количество функциональных групп значительно превышает содержание аналитов.

Данный алгоритм исследования применен к комплексообразующим силикагелям, содержащим ковалентно иммобилизованные азогидразонные и гидразонные группы. Показано, что конкурентная сорбция Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) на модифицированных силикагелях, реализуется как неаддитивный процесс, и для случая равенства содержания функциональных групп в материале и начальных концентраций аналитов, так и в случае их избытка.

*Работа выполнена в рамках реализации базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (проект 4.4892.2017/БЧ)*

## СИНТЕЗ, ИОНООБМЕННЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА

Котельникова Т.А.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

*E-mail: takotelnikova@mail.ru.*

Одной из острейших проблем нашего времени остается очистка воды как основы системы жизнеобеспечения. Чаще всего эту проблему решают с использованием адсорбентов, и традиционно наиболее широкое применение при этом находят активированные угли (АУ). Для придания углям бактериостатических свойств их импрегнируют серебром, которое подавляет рост адсорбированных на поверхности микроорганизмов. Однако эффективность использования активированных углей для очистки воды от микроорганизмов, вирусов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), белков, пептидов и др. ограничивает то обстоятельство, что угли – неоднородно пористые адсорбенты, при этом основная часть поверхности приходится на тонкие поры, недоступные для сорбции большим молекулам ПАВ, микроорганизмам и т.д. На макро- и мезопоры поры из 1200 м<sup>2</sup>/г поверхности приходится всего ~ 100 м<sup>2</sup>/г. Наночастицы металла на поверхности АУ фиксированы слабо, смываются током воды, создавая многократное превышение ПДК. Кремнеземные адсорбенты, силикагели, алюмосиликаты характеризуются особенно высокой гидрофильностью поверхности и высоким адсорбционным потенциалом по отношению к веществам, молекулы которых способны к специфическим взаимодействиям (водородной связи, донорно-акцепторной) и высокой ионообменной емкостью. Однако, из-за тонко- и неоднородно пористости их чаще всего применяют для очистки и осушки газовых потоков и удаления катионов тяжелых металлов.

В работе описана попытка создать адсорбент с заданными свойствами: механическая прочность гранул, однородные широкие поры, достаточная удельная поверхность, высокий адсорбционный потенциал по отношению к белкам, полярным веществам, значительная ионообменная емкость, коммерческая доступность.

Для этого использовали модифицирование поверхности силохрома алюмосиликатными центрами и катионами серебра. При синтезе целевого материала в качестве исходной матрицы использовали однородно широкопористый химически чистый промышленный силохром марки С-120, средний диаметр пор,  $d$ , 200-300Å, суммарный объем пор,  $v_{\Sigma}$  - 1,2 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность, определяемая из низкотемпературных изотерм адсорбции азота, составила 120 м<sup>2</sup>/г. Силохром С-120

пропитывали раствором наногидрата нитрата алюминия, далее высушивали и прокаливали при 200°C в течение 2-х часов. При этом на поверхности кремнезема появляются центры апротонной (Льюиса) и протонной (Бренстеда) кислотности, значительно превосходящие по своей каталитической и сорбционной активности протонные центры как силохрома, так и оксида алюминия. Приготовленный таким образом алюмосиликат (образец С-А1) содержал 1.65 мас%  $Al_2O_3$ , или 2,7 мкмоль  $Al/m^2$ . При этой концентрации  $Al_2O_3$  достигается максимальная концентрация алюмосиликатных центров, дальнейшее увеличение концентрации алюминия приводило к снижению специфической сорбции и приближало алюмосиликат по адсорбционным свойствам к оксиду алюминия.

Серебро наносили на поверхность алюмосиликата С-А1 и силохрома С-120 путем ионного обмена. Для этого навески сорбентов сушили при 200°C на воздухе до постоянного веса для удаления сорбированной воды, заливали двукратным объемом 0,5н раствора нитрата серебра, выдерживали в течение суток, сливали раствор, отмывали от нитрата серебра до слабокислой реакции и сушили при ~ 100°C. Таким образом приготовлены образцы С-А1- $Ag^+$  и С- $Ag^+$ .

Чтобы оценить эффективность предлагаемого способа модифицирования поверхности адсорбента, данные, полученные для образцов С- $Ag^+$ , С-А1- $Ag^+$  и исходного С-120, сравнивали с силохромом, модифицированным наночастицами серебра С-3,2- $Ag^0$ , с содержанием металла 3,2 мас% и активированным кокосовым углем УА используемого в картриджах для очистки питьевой воды («Барьер»).

Сорбционные свойства материалов изучали методом нелинейной газовой хроматографии, позволяющим описать неоднородное сорбционное поле с помощью изостерических характеристик удерживания. Изучена сорбция веществ – возможных примесей в воде и веществ, моделирующих примеси, способных к различным видам межмолекулярных взаимодействий и индицирующих адсорбционные центры определенной природы. Это: n-алканы, ароматические углеводороды и их хлорпроизводные,  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ , спирты, кетоны, фенолы, амины. На вакуумной установке измеряли изотермы и теплоты сорбции в стационарном режиме.

Хроматографические измерения показали, что модифицирование поверхности силохрома С-120 катионами серебра, образец С- $Ag^+$ , вызывает снижение сорбции неспецифически сорбирующихся предельных углеводородов и увеличение сорбции спиртов, воды. Эффект по величине сопоставим с модифицированием поверхности силохрома наночастицами серебра, образец С-3,2 – $Ag^0$ .

Кремнеземы С-А1 и С-А1- $Ag^+$  показали увеличение сорбции как воды, спиртов, ароматических углеводородов, так и n.алканов.

Триэтиламин, фенол сорбируют необратимо даже при температуре 180 °С. По некоторым характеристикам эти сорбенты превосходят активированный уголь, при этом бактерицидно активное серебро иммобилизовано на поверхности. Кроме того, их можно использовать для удаления и селективного извлечения катионов тяжелых металлов.

## 106

### **СОРБЦИЯ $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛА И $\beta$ -КАРОТИНА МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ТИПА МСМ-41**

Крижановская О.О.<sup>1</sup>, Иншакова В.В.<sup>1</sup>, Карпов С.И.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>,  
Шаталов Г.В.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

<sup>2</sup>Industrial Chemistry 2, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany

e-mail: o.krizhanovskaya@gmail.com

Жирорастворимые биологически активные вещества находят применение в качестве пищевых добавок, естественных консервантов в агрохимической, в косметической и пищевой промышленности благодаря антиоксидантной активности. К таким веществам можно отнести жирорастворимые провитамин А ( $\beta$ -каротин) и витамин Е, содержащиеся в растительной пище. Для эффективного использования БАВ в указанных областях актуальным является изучение возможности их выделения, разделения, концентрирования из природного сырья, а также иммобилизации на твердых носителях. Кроме того, близость физико-химических свойств жирорастворимых БАВ приводит к сложности их определения и разделения из сложных матриц.

Перспективными сорбентами для извлечения подобных БАВ являются мезопористые материалы, поскольку мезопоры способны обеспечивать быстрый массоперенос объемных биологических молекул с меньшими диффузионными затруднениями по сравнению с классическими сорбентами. Данные материалы обладают высокой удельной площадью упорядоченной поверхности, контролируемым размером пор, а также возможностью варьировать текстурные и поверхностные характеристики материалов в процессе синтеза.

Использование в качестве прекурсоров ПАВ с разной длиной цепи позволяет получать материалы, обладающие разными текстурными и поверхностными характеристиками. В данной работе проводилось изучение физико-химических особенностей сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина мезопористыми упорядоченными аналогами МСМ-41,

полученным с использованием цетилтриметиламмония бромида (ММС-1) и триблоксополимера  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (ММС-1).

Для подтверждения формирования упорядоченной структуры синтезированных сорбентов применялись методы рентгеноструктурного анализа на малых углах, просвечивающей электронной микроскопии. Для определения величин удельной площади поверхности, а также размера пор полученных материалов, а также промышленного сорбента МСМ-41 использовался метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (таблица).

| Сорбент       | $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$ | $d_p, \text{ нм}$ | $V_p, \text{ см}^3/\text{Г}$ |
|---------------|--|-------------------|------------------------------|
| <i>МСМ-41</i> | 1250                                   | 4,0               | 1,0                          |
| <i>ММС-1</i>  | 1100                                   | 4,0               | 1,2                          |
| <i>ММС-1</i>  | 650                                    | 5,0               | 0,8                          |

Упорядоченное строение, достаточно высокие значения удельной площади поверхности и диаметра пор позволяют предполагать возможность облегченного массопереноса в системе упорядоченных мезопор. В связи с этим было проведено изучение сорбции  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина во времени. Показано, что равновесие в системе раствор сорбата-сорбент устанавливается в течение первых 20 минут с начала контакта фаз для  $\alpha$ -токоферола и в течение первых 5 минут для  $\beta$ -каротина. При этом величина удельной площади поверхности оказывает большее влияние на значения сорбционной емкости исследуемых материалов по отношению к выделяемому веществу, чем диаметр пор. Для определения вклада внешней и внутренней диффузии в лимитирование скорости процесса сорбции жирорастворимых БАВ исследуемыми материалами кинетические кривые были обработаны с использованием математических моделей кинетики сорбции. Анализ полученных данных показал, что сорбция  $\alpha$ -токоферола и  $\beta$ -каротина на кремнеземах осуществляется в смешанно-диффузионном режиме лимитирования процесса закрепления БАВ.

Более упорядоченное расположение пор и их больший размер у синтезированных сорбентов по сравнению с промышленным материалом может объяснять уменьшение размытия фронта сорбции БАВ, а также увеличение сорбционной способности синтезированных материалов. Максимальное значение сорбционной емкости по отношению к извлекаемому веществу наблюдается для материалов, полученных в присутствии структуронаправляющего агента с более длинной цепью.

Оценка влияния равновесного и кинетического факторов на режим динамики сорбции позволяет демонстрировать зависимость размывания сорбционного фронта при варьировании природы сорбентов, состава



растворителя и прогнозировать изменение сорбционной способности мезопористых материалов типа МСМ-41.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017-2019 годы. Проект № 4.6937.2017/8.9.*

## 107

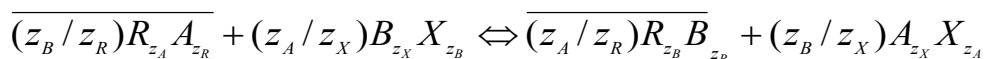
### АНАТОМИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ ФАКТОРА ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОМ ОБМЕНЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА СИЛЬНОДИССОЦИИРУЮЩИХ ИОНИТАХ

Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж,

E-mail: vityaku2011@yandex.ru

Одной из проблем химии обменных процессов является управление электроселективностью ионитов, порождающую, даже при полной их диссоциации и идеальном эквивалентном обмене двух разнозарядных ионов:



неявную взаимосвязь коэффициента разделения

$$K_{B/A} = (\overline{C_B}/C_B)/(\overline{C_A}/C_A) \quad (1)$$

с термодинамической константой обмена

$$K_{A,B} = (\overline{C_B}^{z_A}/\overline{C_A}^{z_B})/(C_B^{z_A}/C_A^{z_B}), \quad (2)$$

и неясную зависимость от концентрации, состава и других факторов влияния в системе [1].

Выявлены особенности проявления фактора электроселективности в условиях, осложненных сверхэквивалентным поглощением противоионов А и В вместе с их общим коионом Х из внешнего раствора сильного электролита:

$$\overline{C_I}^{z_X} \overline{C_X}^{z_I} = K_{I,X} C_I^{z_X} C_X^{z_I} \quad (I = A, B) \quad (3)$$

когда не только противоионы ( $z_B \neq z_A$ ), но и подвижные коионы в обеих фазах (X), а фиксированные – в ионите (R) имеют разные заряды:

$$\sum_{I=A,B} z_I C_I = z_X C_X, \quad (4)$$

$$\sum_{I=A,B} z_I \overline{C_I} = z_R \overline{C_R} + z_X \overline{C_X} \quad (z_X \neq z_R). \quad (5).$$

При этом, были апробированы возможности представления обменного процесса с общих позиций – исключительно как

перераспределения разнозарядных подвижных противоионов ( $A, B$ ) и коионов ( $X$ ) между сильнодиссоциирующими фазами в условиях стационарного электрического поля фиксированных коионов ( $R$ ) в одной из фаз – (1-3), позволяющих описать равновесие гетерогенной системы в наиболее простой – симметричной форме, относительно коэффициентов распределения противоионов ( $I=A, B$ ):

$$\Gamma_I = \bar{C}_I / C_I, \quad (6)$$

выражаемых через:

$$\Gamma_X = \bar{C}_X / C_X - \quad (7)$$

коэффициент распределения внедряемого в твердую фазу (ионит) подвижного коиона ( $X$ ):

$$\Gamma_I = K_{I,X}^{1/z_X} / \Gamma_X^{z_I/z_X} \quad (I = A, B), \quad (8)$$

как функции состояния равновесия в гетерогенной системе:

$$z_R \bar{C}_R / z_X C_X + \Gamma_X = \sum_{I=A,B} n_I K_{I,X}^{1/z_X} / \Gamma_X^{z_I/z_X} \quad (9)$$

- определяющей, вместе с константой межфазного обмена ионами:

$$K_{A,B} = K_{B,X}^{z_A/z_X} / K_{A,X}^{z_B/z_X}, \quad (10)$$

его изотерму уравнением по Никольскому:

$$N_B^{z_A} / (1 - N_B)^{z_B} = \tilde{K}_{A,B} n_B^{z_A} / (1 - n_B)^{z_B} \quad (11)$$

– с непостоянным безразмерным коэффициентом равновесия

$$\tilde{K}_{A,B} = K_{A,B} (z_R \bar{C}_R / z_X C_X + \Gamma_X)^{z_B - z_A} \quad (12)$$

и сверхэквивалентной обменной емкостью ионита

$$\sum_{I=A,B} z_I \bar{C}_I = z_R \bar{C}_R + z_X C_X \Gamma_X, \quad (13)$$

зависящими от распределения подвижных коионов  $X$  между внешним и внутренним растворами электролита ( $\Gamma_X$ ), где

$$n_B = z_B C_B / z_X C_X, \quad N_B = z_B \bar{C}_B / (z_R \bar{C}_R + z_X C_X \Gamma_X) \quad (14)$$

– эквивалентные доли В-иона в растворе и ионите.

При выбранном подходе коэффициент разделения ионов между фазами

$$K_{B/A} = \bar{\Gamma}_B / \Gamma_A = (K_{B,X}^{1/z_X} / K_{A,X}^{1/z_X}) \Gamma_X^{(z_A - z_B)/z_X}, \quad z_B \neq z_A \quad (15)$$

и учитывает влияние электроселективности из сравнения с его значением при отсутствии этого влияния:  $K_{B/A}^{z_B = z_A} = K_{B,X}^{1/z_X} / K_{A,X}^{1/z_X}$  ( $z_B = z_A$ )

– показателем

$$k_{B/A} = K_{B/A} / K_{B/A}^{z_B = z_A}, \quad (16)$$

при котором

$$K_{B/A} = k_{B/A} (K_{B,X}^{1/z_X} / K_{A,X}^{1/z_X}) \quad (17)$$

– таким, что

$$k_{B/A} = \Gamma_X^{(z_A - z_B)/z_X} \quad (18)$$

и обратно:

$$\Gamma_X = (k_{B/A})^{z_X/(z_A - z_B)}. \quad (19)$$

Подставляя (19) в (9), приходим к неявному выражению коэффициента электроселективности

$$z_R \bar{C}_R / z_X C_X + k_{B/A}^{z_X/(z_A - z_B)} = \sum_{I=A,B} n_I K_{I,X}^{1/z_X} k_{B/A}^{-z_I/(z_A - z_B)}, \quad (20)$$

как функции состояния равновесия в рассматриваемой гетерогенной системе (1-19).

Введенные и развиваемые представления выражают двойственность электро-химической природы разделения многозарядных ионов, как произведения факторов электроселективности и химического сродства (17), и позволяют провести детальный – физико-химически обоснованный – количественный анализ проявления этих факторов в зависимости от концентрационных условий и ионного состава взаимодействующих фаз.

Так, согласно уравнению состояния (9), с ростом концентрации внешнего раствора электролита возрастает и относительное содержание коиона  $X$  в фазе ионита:

$$\partial \Gamma_X / \partial C_X \geq 0 \quad (0 \leq C_X < \infty)$$

так, что его рост ограничен:  $\min_{I=A,B} K_{I,X}^{1/(z_I + z_R)} \leq \max_{C_X} \Gamma_X \leq \max_{I=A,B} K_{I,X}^{1/(z_I + z_R)}$ .

При этом характер изменения  $\Gamma_X$  с увеличением содержания сорбируемого иона в растворе электролита немонотонный

$$\partial \Gamma_X / \partial n_B \geq 0 \Leftrightarrow 1 - K_{B/A} \geq 0 \Leftrightarrow \Gamma_X^{(z_B - z_A)/z_X} \geq K_{B,X}^{1/z_X} / K_{A,X}^{1/z_X} \Leftrightarrow K_{A,X}^{1/z_X} / K_{B,X}^{1/z_X} \geq k_{B/A}$$

– монотонно возрастающий и наоборот – монотонно убывающий:

$$\partial \Gamma_X / \partial n_B \leq 0 \Leftrightarrow 1 - K_{B/A} \leq 0 \Leftrightarrow \Gamma_X^{(z_B - z_A)/z_X} \leq K_{B,X}^{1/z_X} / K_{A,X}^{1/z_X} \Leftrightarrow K_{A,X}^{1/z_X} / K_{B,X}^{1/z_X} \leq k_{B/A}$$

– с экстремумом при

$$n_B = N_B \Leftrightarrow K_{B/A} = 1 \Leftrightarrow \Gamma_X = K_{B,X}^{1/(z_B - z_A)} / K_{A,X}^{1/(z_B - z_A)} \quad (21)$$

и при взаимнообратной значимости химической и электростатической составляющих процесса разделения

$$n_B = N_B \Leftrightarrow K_{B/A} = 1 \Leftrightarrow k_{B/A} = K_{A,X}^{1/z_X} / K_{B,X}^{1/z_X} \Leftrightarrow K_{B,X}^{1/z_X} / K_{A,X}^{1/z_X} = 1 / k_{B/A}.$$

При этом, любое изменение коэффициентов разделения  $K_{B/A}$  и равновесия  $\tilde{K}_{B/A}$  в изотерме Никольского (11-14), при  $z_B \neq z_A$ , вызвано, исключительно, проявлением фактора электроселективности и находит свое отражение в соответствующем изменении ее коэффициента ( $k_{B/A}$ ) –

$$\begin{aligned} \partial \tilde{K}_{A,B} / \partial n_B \geq 0 &\Leftrightarrow \partial K_{B/A} / \partial n_B \geq 0 \Leftrightarrow \partial k_{B/A} / \partial n_B \geq 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow (z_B - z_A)(K_{B/A} - 1) \geq 0 \Leftrightarrow (z_B - z_A)(k_{B/A} - K_{A,X}^{1/z_X} / K_{B,X}^{1/z_X}) \geq 0 \end{aligned}$$

и наоборот – в противоположном случае ( $\leq 0$ ), где точка перегиба (21), определяет обращение селективности ионита и смену типа изотермы сорбции: выпуклости – на вогнутость и обратно.

В заключение следует отметить, что полученное в неявном виде (20), уравнение коэффициента электроселективности  $k_{B/A}$  – как функции состояния равновесия в гетерогенной системе позволяет количественно обосновать концентрационно-валентный эффект при больших и малых концентрациях раствора и разных зарядах противоионов.

### Список литературы

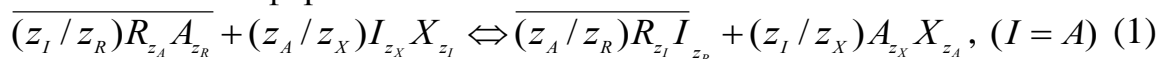
Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2014. Т. 14. Вып. 6. С. 926-932.

## 108

### ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЧНО ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ИОНА ИЗ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ДОННАНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА

Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф., Кузьминых О.Г.  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
E-mail: vityaku2011@yandex.ru

Представлены результаты анализа идеального равновесного распределения многозарядных ионов ( $I=A$ ) и коионов ( $X$ ) между раствором образуемого ими сильного электролита и частично диссоциирующим ионитом в монофазе



– при необменном поглощении из внешнего раствора электролита

$$\overline{C_I^{z_X}C_X^{z_I}} = K_{I,X}C_I^{z_X}C_X^{z_I} \quad (I=A) \quad (2)$$

и образовании противоионами ( $I=A$ ) с фиксированными коионами  $R$  в ионите ионных пар

$$\overline{z_I R} + \overline{z_R I} \Leftrightarrow \overline{R_{z_I}I_{z_R}} : \overline{C_{R_{z_I}I_{z_R}}} = K_{R,I} \overline{C_I^{z_R}C_R^{z_I}} \quad (I=A) \quad (3)$$

определенной устойчивости ( $K_{R,A}$ ), а также – материального баланса на функциональных группах:

$$a - \overline{C_R} = \overline{C_{R_{z_I}I_{z_R}}} \quad (I=A) \quad (4)$$

и электронейтральности в обеих фазах:

$$z_I C_I = z_X C_X, \quad z_I \overline{C_I} = z_R \overline{C_R} + z_X \overline{C_X}. \quad (5)$$

Обозначения:  $C_I, \overline{C_I}$  – концентрации I-го иона в диссоциированном состоянии во внешнем растворе электролита и ионите ( $I=A$ ),

а  $\bar{C}_{Rz_I^I z_R}$  ( $I = A$ ) – в его ассоциированном состоянии;  $a$  – концентрация фиксированных ионов ( $R$ ) при полной диссоциации ионита [1-2].

Выявлено, что коэффициенты межфазного распределения подвижных ионов

$$\Gamma_I = \bar{C}_I / C_I = \varphi_I(C_I) / C_I \quad (I = A) \quad (6)$$

и коионов

$$\Gamma_X = \bar{C}_X / C_X = \varphi_X(C_X) / C_X \quad (7)$$

взаимосвязаны

$$\Gamma_I^{z_X} \Gamma_X^{z_I} = K_{I,X} \quad (I = A) \quad (8)$$

так, что

$$z_R a / z_X C_X + \Gamma_X = \Gamma_I + (z_R^{1-z_I} / z_I^{1+z_R}) K_{R,I} (z_X C_X)^{z_R+z_I-1} \Gamma_I^{z_R} (\Gamma_I - \Gamma_X)^{z_I} \quad (9)$$

и их индивидуальные зависимости от концентрации во внешнем растворе электролита, как функции состояния равновесия выражаются в неявном виде:

$$\Gamma_X + z_R a / z_X C_X = K_{I,X}^{1/z_X} / \Gamma_X^{z_I/z_X} + (Z_{I,R}^X K_{R,I} K_{I,X}^{z_R/z_X} C_X^{z_R+z_I-1} / \Gamma_X^{z_I z_R / z_X}) (K_{I,X}^{1/z_X} / \Gamma_X^{z_I/z_X} - \Gamma_X)^{z_I},$$

$$Z_{I,R}^X = z_X^{z_R+z_I-1} / z_I^{z_I+1} z_R^{z_I-1} \quad (10)$$

и

$$\Gamma_I - z_R a / z_I C_I = K_{I,X}^{1/z_I} \Gamma_I^{z_X/z_I} - Z_{X,R}^I K_{R,I} C_I^{z_R+z_I-1} \Gamma_I^{z_R} (\Gamma_I - K_{I,X}^{1/z_I} \Gamma_I^{z_X/z_I})^{z_I},$$

$$Z_{X,R}^I = (z_I / z_R)^{z_I-1} z_I^{-1}. \quad (11)$$

При этом, разность

$$\Gamma_I - \Gamma_X = z_R \bar{C}_R / z_X C_X \quad (12)$$

выражает коионную силу ионизированных функциональных групп ионита – по сравнению с внешним раствором электролита, а не реализуемая относительная коионная сила –

$$z_R (a - \bar{C}_R) / z_X C_X = (z_R^{1-z_I} / z_I^{1+z_R}) K_{R,I} (z_X C_X)^{z_R+z_I-1} \Gamma_I^{z_R} (\Gamma_I - \Gamma_X)^{z_I}, \quad (13)$$

степень ионизации функциональных групп –

$$\alpha_R = \bar{C}_R / a = (z_X C_X / z_R a) (\Gamma_I - \Gamma_X), \quad (14)$$

и ее мера –

$$\mu_R = \bar{C}_R / (a - \bar{C}_R) = z_I^{z_R+1} z_R^{z_I-1} / [K_{R,I} (z_X C_X)^{z_R+z_I-1} \Gamma_I^{z_R} (\Gamma_I - \Gamma_X)^{z_I-1}],$$

$$z_X C_X = z_I C_I.$$

Полученные в неявном виде нелинейные уравнения состояния равновесной системы (10-11) позволяют при заданных ее параметрах  $\{a, K_{I,X}, K_{R,I}, z_I, z_X, z_R\}$  и варьируемых концентрациях коионов  $\{C_X^j\}_{j=1,\dots,J}$  (или ионов  $\{C_I^j\}_{j=1,\dots,J}$ ) рассчитать их коэффициенты равновесного межфазного распределения  $\{\Gamma_X^j\}_{j=1,\dots,J}$  ( $\{\Gamma_I^j\}_{j=1,\dots,J}$ ) и изотермы сорбции индивидуально для каждого

$$\{\varphi_X(C_X^j)\}_{j=1,\dots,J} = \{C_X^j \Gamma_X^j\}_{j=1,\dots,J} \quad (15)$$

и

$$\{\varphi_I(C_I^j)\}_{j=1,\dots,J} = \{C_I^j \Gamma_I^j\}_{j=1,\dots,J}, \quad (16)$$

в соответствии с (6-7).

Решение обратной задачи – идентификации эффективных значений термодинамических характеристик  $\{a, K_{I,X}, K_{R,I} : I = A\}$  получено, исходя из более доступных возможностей измерения экспериментальных данных (7), (15): приближением данных измерения изотермы сорбции коионов (15) решением обратной задачи к прямой (10):

$$\begin{aligned} z_R a / z_X C_X + \Gamma_X - K_{I,X}^{1/z_X} / \Gamma_X^{z_I/z_X} &= (Z_{I,R}^X K_{R,I} K_{I,X}^{z_R/z_X} C_X^{z_R+z_I-1} / \Gamma_X^{z_I z_R/z_X}) (K_{I,X}^{1/z_X} / \Gamma_X^{z_I/z_X} - \Gamma_X)^{z_I} = \\ &= Z_{I,R}^X K_{R,I} K_{I,X}^{z_R/z_X} C_X^{z_R+z_I-1} \Gamma_X^{z_I(1-z_R/z_X)} \sum_{i=0}^{z_I} (-1)^{z_I-i} C_{z_I}^i K_{I,X}^{i/z_X} / \Gamma_X^{i(1+z_I/z_X)} \end{aligned} \quad (17)$$

– с наименьшим среднеквадратичным отклонением от данных измерения, по аналогии с [2].

Так, в наиболее простом случае – однозарядных чисел ионов и коионов ( $z_I = z_X = z_R = 1$ ), решение (10), (17) сводится к уравнению состояния:

$$\Gamma_X + a / C_X = K_{IX} / \Gamma_X - K_{RI} K_{IX} C_X + K_{RI} K_{IX}^2 C_X / \Gamma_X^2,$$

порождающему детерминированную нелинейную регрессию

$$y = y_0 + a + \sum_{i=1}^3 (-1)^i K_i y_i = 0$$

с наименьшим среднеквадратичным отклонением от данных измерения (15):

$$S = \sum_{j=1}^J [y_0^j + a + \sum_{i=1}^3 (-1)^i K_i y_i^j]^2 = \min \Leftrightarrow \partial S / \partial a = \partial S / \partial K_{IX} = \partial S / \partial K_{RI} = 0;$$

$$y_0^j = \Gamma_X C_X^j = \bar{C}_X^j, \quad K_i = \begin{cases} K_{IX}, & i=1 \\ K_{RI} K_{IX}, & i=2; \\ K_{RI} K_{IX}^2, & i=3 \end{cases} \quad y_i^j = \begin{cases} C_X^j / \Gamma_X^j, & i=1; \\ (C_X^j)^2, & i=2 \\ (C_X^j / \Gamma_X^j)^2, & i=3. \end{cases} \quad (j=1,\dots,J);$$

Решение получено в виде системы нелинейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} K_{RI} (\overline{\Delta y_1 \Delta y_3} + K_{RI} \overline{\Delta y_2 \Delta y_3}) K_{IX}^2 + (\overline{\Delta y_1^2} - K_{RI}^2 \overline{\Delta y_2^2}) K_{IX} &= \overline{\Delta y_0 \Delta y_1} + K_{RI} \overline{\Delta y_0 \Delta y_2} \\ K_{RI} &= \frac{K_{IX} \overline{\Delta y_0 \Delta y_3} - \overline{\Delta y_0 \Delta y_2} + K_{IX} \overline{\Delta y_1 \Delta y_2} - \overline{\Delta y_1 \Delta y_3}}{K_{IX} (K_{IX}^2 \overline{\Delta y_3^2} - 2 K_{IX} \overline{\Delta y_2 \Delta y_3} + \overline{\Delta y_2^2})} \\ a + \bar{y}_0 &= \sum_{i=1}^3 (-1)^{i-1} K_i \bar{y}_i \end{aligned}$$

– относительно усредненных значений экспериментальных данных:

$$\bar{y}_i = \sum_{j=1}^J y_i^j / J, \quad \Delta y_i^j = y_i^j - \bar{y}_i : \quad \overline{\Delta y_i} = \sum_{j=1}^J \Delta y_i^j / J = 0 \quad (i=0,1,2,3; j=1,\dots,J).$$

Предлагаемый инструмент экспресс-идентификации – решение (17) открывает возможности реализации поставленной нелинейной задачи детерминированной многофакторной регрессии в наиболее доступной среде Excel/Поиск решения/Подбор параметра, по данным о состояниях

равновесия в гетерогенной системе, получаемых из анализа ее жидкой фазы методом ограниченного объема внешнего раствора электролита.

### Список литературы

1. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Феномен сверхэквивалентного обмена в частично диссоциирующих ионообменных средах // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2015. Т. 15. Вып. 1. С. 94-99.
2. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф., Кузьминых О.Г. / Кинетика и динамика обменных процессов. VII Всероссийский симпозиум с международным участием.–М.: Издательство «Граница», 2016. – С. 199-200.

### 109

#### БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СВОЙСТВАМИ СУПЕРАБСОРБЕНТА И ИХ ВЛАГОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА

Кузнецов В.А.<sup>1</sup>, Лавлинская М.С.<sup>1</sup>, Останкова И.В.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>,  
Семенов В.Н.<sup>1</sup>, Лукин А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

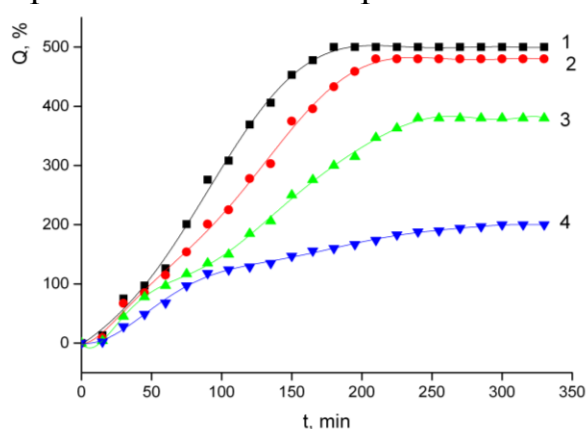
<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет  
им. императора Петра I», г. Воронеж  
e-mail: [dr.v.kuznetsov@gmail.com](mailto:dr.v.kuznetsov@gmail.com)

Применение в сельском хозяйстве сетчатых полимеров с высокой влагопоглощающей способностью – суперабсорбентов – позволяет решить проблемы растениеводства в засушливых регионах. Однако традиционные полимерных сорбенты, широко применяемые в настоящее время, характеризуются рядом существенных недостатков, таких как заболачивание и загрязнение почв продуктами распада абсорбентов. Последние представляют собой неразрушимые в естественных условиях остатки полиэтилена, период полураспада которых составляет порядка 300 лет. В связи с чем создание суперабсорбентов способных к деградации в естественных условиях является актуальной задачей. Одним из способов создания таких материалов является введение в макроцепь на стадии синтеза полимеров биodeградируемых звеньев. Перспективными компонентами для создания биоразлагаемых суперабсорбентов являются природные полисахариды, являющиеся доступным сырьём и способные к разложению на воду, углекислый газ и производные азота.

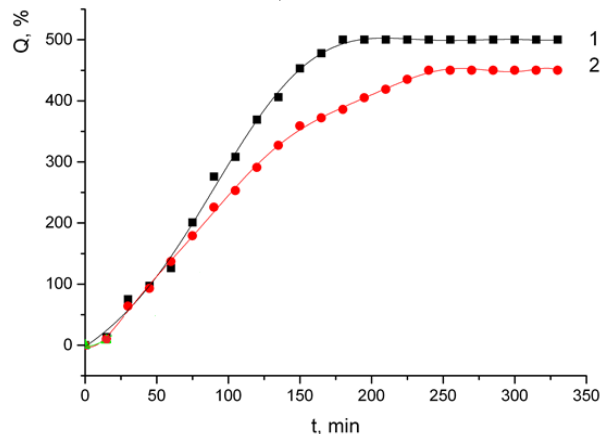
В связи с вышесказанным, целью данной работы является создание сетчатых гидрофильных биodeградируемых полимерных материалов со свойствами суперабсорбента и изучение их влагопоглощающих свойств.

Радикальной полимеризацией в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы на основе ионов переходных металлов получены сетчатые биodeградируемые полимерные материалы с различным содержанием сшивающего агента, количество которого варьировалось в интервале от 1 до 10 % масс [1].

Структуру и состав полученных образцов определяли с помощью ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Полученные спектры подтверждают образование сетчатых сополимеров, содержащих в своем составе биodeградируемые звенья, а также вхождение в их состав ионов металлов, способных выступать в качестве минеральных добавок при использовании сорбента в сельскохозяйственных целях.



**Рис. 1.** Зависимость набухания образцов от содержания в них сшивающего агента: 1 – 1% масс., 2 – 2% масс., 3 – 5 % масс., 4 – 10 % масс.



**Рис. 2.** Кривые набухания полимеров: 1 – без добавок, 2 – с микроэлементами.

Изучение влагопоглощающих свойств синтезированных полимеров осуществляли весовым методом [2]. В ходе исследования установлено, что с увеличением содержания сшивающего агента в исходной мономерной смеси степень набухания полимеров уменьшается. Максимальное набухание до 500 % наблюдается в случае образца, содержащего 1 % масс сшивающего агента (рис. 1). Введение дополнительных минеральных добавок в структуру полимера так же оказывает влияние на поведение образца в воде: с увеличением содержания ионов металлов в суперабсорбенте его набухающая способность незначительно уменьшается. Так, максимальная степень набухания полимера, содержащего 1 % масс сшивающего агента и 0.2 % масс ионов металлов, составляет порядка 450 % (рис. 2).

Таким образом, получены сетчатые гидрофильные биodeградируемые полимерные материалы со свойствами



суперабсорбента, содержащие различные минеральные добавки и различные количества сшивающего агента. Установлено, что их влагопоглощающие свойства зависят от содержания последних.

### Список литературы

1. Кузнецов В.А., Селеменев В.Ф., Семенов В.Н., Бакалова М.В. // Патент РФ № 2574722. Оpubл. 10.02.2016. Б.И. № 4.
2. Кузнецов В.А., Лавлинская М.С., Останкова И.В., [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 3. С. 484-489.

## 110

### ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ АНИОНОАКТИВНОГО ПАВ НЕКАЛЯ НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

Куренкова О.В.

*Кадетский корпус (инженерная школа) Военного учебно-научного центра  
Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора  
Н.Г. Жуковского и Ю.А. Гагарина»  
Россия, г. Воронеж, e-mail: kovov84@mail.ru*

В настоящее время человечество столкнулось с фактом дефицита воды, которую можно использовать без риска для здоровья и жизни человека. На фоне все возрастающей степени денатурализации природных вод во всех странах мира обозначилась тенденция ужесточения требований к качеству воды: постоянно увеличивается число нормируемых примесей и снижается их допустимая концентрация.

Источником загрязнений природных вод являются неочищенные сточные воды различных производств. Чтобы остановить этот процесс и защитить водоемы от антропогенной нагрузки, необходимо предотвращать саму возможность попадания таких вод в окружающую среду. В литературе в настоящее время ПАВ указываются как одни из самых распространенных химических загрязнителей водоемов. Долгое время считалось, что ПАВ не являются высокотоксичными веществами. В последние годы получены многочисленные факты, свидетельствующие об их безусловной экологической опасности. В связи с этим ПАВ обладают политропным действием, вызывая сдвиги в центральной нервной системе, системе крови, желудочно-кишечном тракте, выделительной системе.

Большинство поверхностно-активных веществ обладают чрезвычайно широким диапазоном отрицательного влияния на организм человека и водные экосистемы, ухудшают качество воды. ПДК поверхностно-активных веществ составляет 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Методы, используемые в настоящее время для очистки воды от ПАВ, можно разделить на регенерационные и деструктивные. К регенерационным методам относят адсорбционные процессы, ионный обмен, пенную сепарацию, обратный осмос (гиперфильтрацию), экстракцию, химическое осаждение специальными реагентами.

Однако все эти методы не обеспечивают большой глубины очистки воды на уровне современных требований. Такая глубина может быть достигнута только сорбционными методами.

Случаев применения ионитов для очистки воды от ПАВ в литературе описано крайне мало. В доступной нам литературе имеются данные о попытках использования синтетических анионитов, среди которых обнаружены образцы, поглощающие анионные ПАВ, хотя их сорбционную емкость высокой назвать нельзя.

**Таблица 1.** Физико-химические свойства анионитов

| Марка анионита   | Влагоемкость,<br>В±0,02 г H <sub>2</sub> O/г |                          | Обменная емкость<br>(±0,03) ммоль-экв/г |       | Тип функциональных групп   |
|------------------|--|--------------------------|---|-------|--|
|                  | ОН <sup>-</sup><br>форма                     | СГ <sup>-</sup><br>форма | по сильным<br>группам                   | ПОЕ   |  |
| 1. АВ-17-2П      | 3,00   | 2,85                     | 2,63                                    | 3,17  | -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                  |
| 2. АВ-29-12П     | 1,21   | 1,10                     | 2,20                                    | 2,70  | -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH |
| 3. Purolite A400 | 1,14   | 0,85                     | 2,25                                    | 2,72  | -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                  |
| 4. АРА-2пТ       | 13,66  | -                        | 2,20                                    | 2,72  | -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                  |
| 5. Wofatit AD-41 | 1,40   | 1,59                     | 0,58                                    | 8,14  | ≡N <sup>+</sup>  |
| 6. Purolite A100 | 0,42   | 1,21                     | 0,34                                    | 4,83  | =NH, -NH <sub>2</sub>  |
| 7. ЭДЭ-10П       | 1,14   | 0,83                     | 1,07                                    | 10,50 | =NH, -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                             |
| 8. АН-31         | 1,21   | 1,45                     | 0,28                                    | 10,00 | =NH, ≡N <sup>+</sup>   |
| 9. АН-2Ф         | 0,70   | 0,95                     | 0,18                                    | 4,63  | =NH, ≡N <sup>+</sup>   |

Ионные ПАВ можно удалить из воды с помощью ионного обмена. В настоящее время промышленность производит различные ионообменные материалы в широком ассортименте, что делает возможным их применение в технологии очистки воды.

Нами исследованы аниониты, свойства которых отражает табл. 1. Из полученных данных следует, что аниониты не являются монофункциональными: в высокоосновных (1-4) присутствует до ~20 % низкоосновных, в низкоосновных (5-9) – до 7 % высокоосновных групп.

Возможность промышленного использования поглотителя определяется двумя наиболее важными характеристиками - полной обменной (ПОЕ) или адсорбционной емкостью, а также скоростью процесса адсорбции. К факторам, оказывающим влияние на эти параметры, следует отнести характер и структуру матрицы, тип функциональных групп, гранулометрический состав адсорбента, вид противоиона, природу сорбтива, пористость, степень сшитости матрицы, концентрацию сорбтива в растворе, pH среды, температуру и др.

Концентрация некаля в воде может быть различной. Для расчетов загрузки фильтра необходимо знать его максимальную сорбцию. Ее можно определить по изотермам сорбции, которые показывают зависимость сорбции от концентрации поглощаемого вещества.

Степень извлечения ПАВ зависит от их концентрации, pH среды, свойств ионитов, качества и количества примесей в очищаемой воде. В высококонцентрированных растворах при образовании ассоциатов ПАВ емкость ионитов уменьшается, так как мицеллы не могут проникать внутрь зерен сорбента.

Изотермы получены в статических условиях методом переменных концентраций. Навески воздушно сухих анионитов ( $0,03 \pm 0,0002$  г) переносили в конические колбы и заливали 50,0 мл раствора некаля разных концентраций. Постоянно перемешивали на орбитальном встряхивающем аппарате в течение 4 ч, затем оставляли еще на 20 ч.

**Таблица 2.** Сорбционная емкость анионитов (а) по некалю. T= 296 К

| Показатель                         | Анионит в С1-форме |               |          |           |
|------------------------------------|--------------------|---------------|----------|-----------|
|                                    | Wofatit AD-41      | Purolite A100 | AB-17-2П | AB-29-12П |
| а, мг/г абс. сух.анионита          | 376,2              | 222,3         | 143,6    | 54,7      |
| ПОЕ, ммоль экв/г                   | 8,14               | 4,83          | 3,16     | 2,70      |
| Влагоемкость, г H <sub>2</sub> O/г | 1,60               | 1,20          | 2,85     | 1,10      |

Очевидно (табл. 2) преимущество анионита Wofatit AD-41. Это слабоосновный анионит на основе сополимера стирола и ДВБ производства фирмы «VEB Chemikombinat Bitterfeld». Он имеет пористую канальную структуру (по паспорту изготовителей). Ионогенными являются третичные диметиламиногруппы. Внешне это гранулированный твердый сорбент одинакового гранулометрического, очень ровного состава с размером частиц ~ 1 мм.

Изотермы адсорбции некаля низкоосновными анионитами имеют форму изотерм Ленгмюра. Следует отметить, что аниониты этого типа оказались более органоемкими, чем аниониты высокоосновные.

Выяснено, что для анионитов на одинаковой полимерной матрице прослеживается корреляция сорбционной емкости с полной обменной емкостью - количеством функциональных групп в ионите (табл. 1): чем больше ПОЕ, тем больше поглощается некаля:

$$\text{Wofatit AD-41} > \text{Purolite A100} > \text{AB-17-2П} > \text{AB-29-12П.}$$

Изотермы адсорбции некаля двумя первыми анионитами (рис. 4) аппроксимируются уравнением Ленгмюра:  $a = a_{\infty} K_p c_p / (1 + K_p c_p)$ , где  $a_{\infty}$  - максимальная адсорбция,  $K_p$  – константа адсорбционного равновесия.

Очевидно, для анионитов на одинаковой полимерной матрице, полученных полимеризацией, прослеживается вполне определенная корреляция сорбционной емкости с величиной полной обменной емкости,

то есть с количеством функциональных групп в ионите: чем больше ПОЕ, тем больше поглощается некаля. Так как аниониты в данном эксперименте находились в солевой ионизированной форме, можно предположить, что такой результат обусловлен в значительной мере ионообменной составляющей адсорбции. При этом нет зависимости как обменной, так и сорбционной емкости от содержания воды в набухшем ионите. Влагосодержание ионитов не коррелировало с сорбционной емкостью по данному веществу.

## 111

### ОСОБЕННОСТИ ДЕСОРБЦИИ НЕКАЛЯ ИЗ АНИОНИТОВ НА СТИРОЛЬНОЙ МАТРИЦЕ

Куренкова О.В.

*Кадетский корпус (инженерная школа) Военного учебно-научного центра Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Г. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Россия, г. Воронеж, kovov84@mail.ru*

При подготовке питьевой воды многие годы не было проблемой удаление поверхностно-активных веществ (ПАВ), однако производство и широкое применение ПАВ, особенно в составе моющих средств, обусловило их поступление во многие водоемы, в том числе и источники хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Удаление анионных ПАВ (АПАВ) из воды сопряжено с большими трудностями: при биохимическом окислении они почти не разрушаются, активными углями поглощаются незначительно. В этом плане эффективнее оказались синтетические аниониты.

Возможность промышленного применения сорбентов определяется не только их органомемкостью, но и способностью к десорбции поглощенного вещества. Успешная эксплуатация анионита невозможна без эффективной регенерации последнего. Эта операция предназначена для восстановления исчерпанной в течение рабочего цикла сорбционной емкости. Правильно найденный режим обработки фильтра - гарантия высокого уровня очистки воды и умеренного расхода реагентов и воды. Поэтому процедуре регенерации уделяется весьма серьезное внимание исследователей и технологов, как с экономических, так и экологических позиций. От того, как много расходуется химикатов на десорбцию поглощенных в рабочем цикле, зависит стоимость подготовки воды и объем агрессивных сточных вод, то есть потенциальная экологическая нагрузка на экосистему.

В немногочисленных публикациях об очистке воды от ПАВ предлагаются аниониты разных марок, но технология сорбции ПАВ

осложнена необходимостью применения регенерирующих растворов минеральных солей или кислот в различных растворителях, например этанола (Куролап Н.С., 1970, и таких токсичных как ацетон и метанол (Валашек Ю., Зденек С., 1980).

Среди исследованных полиэлектролитов аниониты: высокоосновный - слабосшитый (2 % дивинилбензола) АВ-17-2П; анионит среднеосновный Wofatit AD-41; анионит бифункциональный, содержащий ионогенные группы сильно- и слабодиссоциирующие - ЭДЭ-10П; низкоосновные аниониты АН-31, Purolite A 100, и др.

Наиболее распространенными реагентами для десорбции органических веществ из ионитов являются растворы щелочей в случае низкоосновных анионообменников, и раствор соли в щелочи, если сорбент высокоосновный. Однако варианты регенерации могут быть самыми разнообразными. Так, в ряде работ получен неплохой результат восстановления емкости поглощения анионита Wofatit AD-41 обработкой вначале 3 %-ным раствором HCl, затем настаиванием в 4 % растворе NaOH с последующей отмывкой водой. С этой целью используют раствор NaCl с небольшим количеством NaOH при 40-70 °С или раствор NaOCl при нормальной температуре. Другие исследователи анионит Wofatit ES регенерируют 8 % раствором NaCl с небольшой добавкой NaOH.

Предложено регенерировать анионит, насыщенный лигнином, гуминовыми кислотами и танниновой кислотой 0,5-8,0 моль/л растворами неорганических кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в количестве 0,5-1,0 об/об анионита. Затем анионит обрабатывают органическим растворителем или смесью последнего с водой при температурах от 20 до 60 °С. В качестве растворителей предлагается метиловый и этиловый спирты, ацетон, метилэтилкетон, этилацетат, диоксан, диметилсульфоксид, диметилформамид.

Даже из столь краткого перечня способов, которые используют технологи для восстановления сорбционной способности анионитов, становится ясным, что реагент и режим его использования для десорбции поглощенных веществ необходимо целенаправленно выбирать в каждом конкретном случае. В литературных источниках указывается на возможность десорбции органических соединений из ионитов едкими щелочами, аммиаком, пирофосфатом натрия, гидрокарбонатом или карбонатом натрия, углекислым аммонием, растворителями, минеральными кислотами и т.д.

В нашу задачу входил выбор такого сорбционно-активного в отношении ПАВ анионита, который десорбировал бы данное вещество (некаль) растворами минеральных веществ без добавок растворителей. Среди исследованных нами анионитов наиболее эффективным в отношении сорбентом оказался анионит Wofatit AD-41 с третичными аминогруппами в качестве функциональных. Для десорбции некаля были

использованы растворы одинаковой концентрации (0,5 моль/л) NaOH, NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOCl, а также 2 % NaOH в 5 %-ном растворе NaCl.

Эксперимент осуществляли следующим образом. В фильтры Шота № 2 с пористым дном помещали навески анионита Wofatit AD-41 массой 0,5 г в воздушно сухом состоянии, предварительно насыщенные некалем. Затем в фильтры наливали маленькими порциями (по 10 мл) указанных веществ и выдерживали в контакте с ионитами в течение 30 мин. После чего кран открывали, раствор сливали в пробоприемник, а ионит заливали свежей порцией регенерирующего раствора. Затем в данных растворах определяли содержание некаля.

Оказалось, что добавки в качестве органического растворителя этанола в 5 % NaCl не обеспечили высокой эффективности регенерации сорбента. Наиболее заметный эффект достигается применением раствора едкого натра.

Нами испытана десорбирующая способность растворов NaOH разной концентрации, причем оценку глубины десорбции осуществляли не только определением сорбтива в регенерате, но и еще проверкой эффективности поглощения некаля в последующем рабочем фильтроцикле.

Эксперимент проводили на одном и том же слое анионита высотой 10 см. Для регенерации использовали растворы щелочи в количестве 10 об/об. Раствор регенеранта пропускали со скоростью 1 м/ч. Затем расходовали для отмывки от щелочи еще 10 об/об дистиллированной воды и затем еще 10 об/об раствора 0,5 моль/л HCl для перевода загрузки колонки в солевую форму.

Раствор щелочи и щелочь-содержащие воды собирали фракциями. В них спектрофотометрически определяли количество вытесненного из анионита некаля. Точно также поступали и с раствором кислоты.

Эффективность десорбции, как, оказалось, сильно зависит от концентрации регенерирующего раствора. Заметим, что мы использовали равные объемы растворов щелочи, то есть имело место не только снижение концентрации NaOH, но и его количества.

Оказалось, что максимальный эффект десорбции некаля обеспечивает 0,25 моль/л раствор щелочи, при этом расход NaOH в 2 раза меньше, чем при использовании 0,5 моль/л раствора. Следует обратить внимание на то, что и 0,1 моль/л раствор NaOH довольно эффективен – показал десорбцию ~40 % поглощенного некаля. При этом расход щелочи сократился еще в 2,5 раза. Возможно, при такой концентрации щелочи нужно было бы увеличить объем регенерирующего раствора, но тогда увеличился бы и объем сточных вод, что нежелательно.

Нами проверено влияние температуры на эффективность десорбции. Для чего в колонку с водяной рубашкой подавали нагретый до 35 °C

щелочной (0,25 моль/л) раствор. Установлено, что повышение температуры увеличивает эффективность регенерации на 8-10 %.

Таким образом, анионит с функциональными группами, состоящими только из третичных аминогрупп, для десорбции не требует использования минеральных веществ в водноорганических растворах. Целесообразно применение 0,25 моль/л раствора NaOH. В процессе 15 регенераций установлена эффективность периодической остановки потока раствора щелочи для продления времени диффузии некаля из пор анионита.

## 112

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Левкина В.В., Толмачева Н.Г., Пирогов А.В., Шпигун О.А.  
*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*  
*jugora@mail.ru*

В связи со сложнейшим с точки зрения аналитической химии составом нефтей большинство подходов химического анализа предполагает выявление группового состава без расшифровки конкретных химических структур. Часто то, что ранее считалось сигналом от индивидуальных соединений, на самом деле представляет собой смесь многих (иногда разных классов) соединений. Это сильно влияет на достоверность результатов химического анализа. Многие соединения или производные индексы, считавшиеся маркерами, - таковыми на самом деле не являются, а перспективные химические маркеры остаются неизученными. Приоритетной тенденцией в этой сфере считается выявление химических маркеров для идентификации месторождений углеводородов.

В работе предложено использование жидких наноструктурированных систем – микроэмульсий (МЭ), в поиске новых и оценке существующих химических маркеров для идентификации месторождений углеводородов. МЭ обладают уникальными свойствами по сравнению с мицеллярными средами. Они хорошо смачивают объекты и являются превосходными экстрагентами при проведении пробоподготовки, сочетая в себе гидрофильную и гидрофобную фазы. Влияют на спектральные характеристики многих соединений, находящихся в среде микроэмульсий, например, усиливают флуоресценцию и поглощение, что может быть использовано в хроматографии для повышения чувствительности детектирования.

Предложено использование МЭ для извлечения и одновременного концентрирования маркеров нефти. Показано, что МЭ на основе додецилсульфата натрия разлагаются при добавлении к ним избытка солей кальция, при этом образуются две не смешивающиеся фазы: водная и органическая. Компоненты нефти, в частности искомые маркеры, в силу своей гидрофобности переходят в органическую фазу после расслаивания и концентрируются за счет уменьшения объема фаз. Предложенный подход применен при анализе 4-х образцов нефти. При использовании МЭ состава додецилсульфат натрия/*n*-гексан/*n*-бутанол коэффициент концентрирования равен 8-10 и близок к теоретическому. Показано, что такие экстракты можно без проблем анализировать методом ГХ-МС. Полученные результаты лежат в основе идентификации месторождений, проливов углеводородов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-13-10079.*

### 113

#### **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА**

Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.

*Воронежский государственный университет, Воронеж,  
cnlinh0812@gmail.com*

Молекулярно-импринтированные полимеры (МИП) – это материалы, способные «распознавать» целевые молекулы, которые использовались в качестве темплата при синтезе полимера. В процессе получения МИП темплат удаляется из полимера, оставляя в структуре трехмерные полости структурно комплементарные только своим молекулам.

Благодаря высокой селективности, простоте получения, химической и термической стабильности, низкой стоимости, МИП часто используют в процессах выделения и разделения веществ, а также в качестве селективных покрытий химических сенсоров [1].

Компьютерное моделирование структуры молекулярно-импринтированных полимеров является актуальным направлением, поскольку позволяет прогнозировать свойства создаваемых МИПов. Впервые компьютерное моделирование использовалось для получения молекулярно-импринтированных полимеров в 1990-х годах. Начиная с 2001 года, это направление быстро развивается [2].

Одними из перспективных материалов при синтезе молекулярно-импринтированных полимеров являются полиимиды. Они обладают химической термостойкостью, что делает их незаменимыми при работе с



агрессивными средами. Молекулярно-импринтированные полимеры, полученные на основе полиимида ПМ (диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида), были использованы для определения аминокислот, жирных кислот, синтетических красителей [3-5]. Методом ИК-спектроскопии проведен структурно-групповой анализ МИПов на основе полиимида ПМ и установлено, что взаимодействия темплатов и полиимида происходят через гидраторазделенную пару [6], что согласуется с результатами квантово-химического расчета проведенного в данной работе. Полимерные системы, содержащие молекулы прочносвязанной воды более устойчивы, поскольку имеют энергию взаимодействия с темплатом меньше чем системы без молекул воды.

Одним из этапов работы была оценка селективности полимера с молекулярными отпечатками глицина (ПМО-глицин) к другим аминокислотам методом DFT-моделирования [7].

Моделирование комплексов проводили, используя теорию функциональной плотности с гибридным функционалом B3LYP в базисе 6-31G (d,p).

Энергия взаимодействия рассчитана по уравнению:

$$\Delta E = E_{\text{комплекс}} - E_{\text{ПАК+вода}} - E_{\text{темплат}}$$

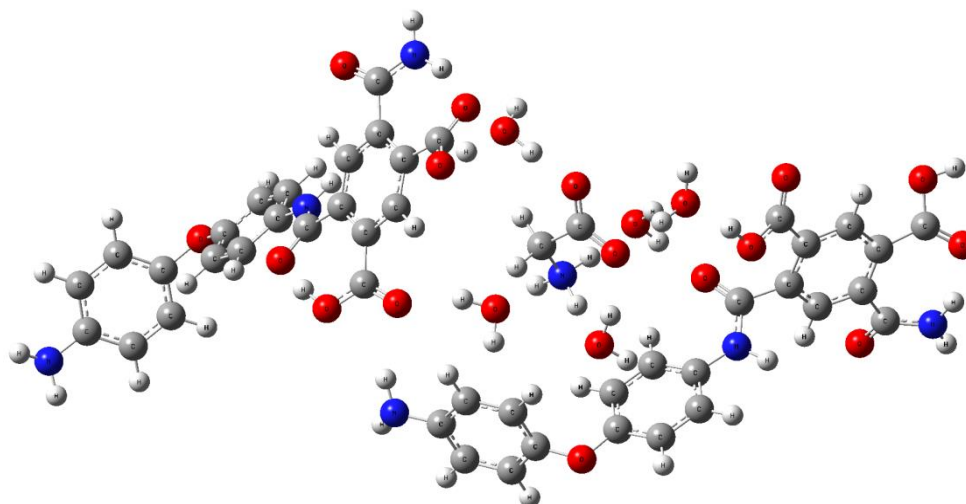
где  $E_{\text{комплекс}}$  – энергия системы, состоящей из мономеров полиамидокислоты (ПАК), молекул воды и глицина;  $E_{\text{ПАК+вода}}$  – энергия системы, состоящей из ПАК и воды;  $E_{\text{темплат}}$  – энергия глицина.

Установлено, что чем больше число мономеров ПАК взаимодействует с глицином через воду, тем устойчивее система.

Для установления селективности МИП-глицин, удаляли глицин из комплекса и фиксировали координаты остальной части. Затем подставляли разные темплаты в отпечаток для оптимизации структуры. Энергия повторного связывания отпечатка со своим темплатом-глицином меньше чем с другими аминокислотами.

Поскольку при синтезе молекулярно-импринтированных полимеров использовали глицин в биполярной форме, то  $-\Delta E$  глицина в биполярной форме больше, чем в катионной и анионной формах. Форма глицина зависит от pH определяемого раствора. Поэтому селективность МИПа также зависит от pH.

Таким образом, взаимодействия глицина и молекулярно-импринтированного полимера происходят через гидраторазделенную пару. Методом DFT проведено моделирование систем глицин-5H<sub>2</sub>O-МИП, аланин-5H<sub>2</sub>O-МИП и валин-5H<sub>2</sub>O-МИП. Установлено, что МИП-глицин «распознает» глицин и не «распознает» другие аминокислоты. Показано, что селективность МИПов зависит от pH определяемого раствора.



**Рис. 1.** Комплекс глицин-5H<sub>2</sub>O-2ПАК

### Список литературы

1. Del Sole R., Lazzoi M.R., Arnone M., Della Sala F. Experimental and computational studies on non-covalent imprinted microspheres as recognition system for nicotinamide // *Molecules*. 2009. V.14. P.2632-2649.
2. Cowen T., Karim K., Piletsky S. Computational approaches in the design of synthetic receptors—A review // *Analytica Chimica Acta*. 2016. V.936. P.62-74.
3. Кривоносова Д.А., Ражик О.В., Зяблов А.Н., Хальзова С.А. Количественное определение синтетических красителей пьезоэлектрическими сенсорами в безалкогольных напитках // *Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация*. 2016. №2. С.10-13.
4. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А. [и др.] Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т.65, №1. С.93-95.
5. Дуванова О.В, Зяблов А.Н., Фалалеев А.В. Проточно-инжекционное определение олеиновой и пальмитиновой кислот модифицированными пьезоэлектрическими сенсорами // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т.14. №4. С.691-695.
6. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н. Анализ структуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т.14, №1. С.111-120.
7. Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В. Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками пальмитиновой и олеиновой кислот на основе полиамидокислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т.8. №3. С.421-428.

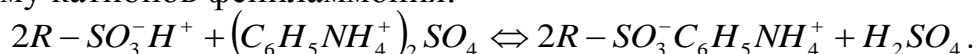
## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПРОТОНИРОВАННОГО АНИЛИНА ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНОЙ

Лоза Н.В., Лоза С.А., Кононенко Н.А.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,  
Nata\_Loza@mail.ru

Композитные материалы на основе ионообменных мембран и полианилина могут применяться в целом ряде приложений от альтернативной энергетики и до разнообразных сенсорных устройств [1]. При этом свойства композитов определяются количеством модификатора и особенностями его распределения в матрице базовой мембраны. В лаборатории мембранного материаловедения Кубанского госуниверситета разработаны методы получения таких материалов путем темплатного синтеза полианилина в мембране, что позволяет получать образцы с различным содержанием и распределением модификатора как в объеме, так и на поверхности образцов [2]. На первом этапе получения композитов происходит насыщение базовой мембраны мономером. Задачей данной работы являлось исследование особенностей сорбции анилина мембраной МФ-4СК.

Изучено влияние концентрации анилина и фоновой серной кислоты на кинетику сорбции мономера мембраной. В таблице 1 приведены составы рабочих растворов, объем которых составлял 100 мл. При помещении мембраны МФ-4СК в раствор анилина и кислоты происходит реакция ионного обмена и мембрана начинает переходить в форму катионов фениламмония:



**Таблица 1** Составы рабочих растворов анилина и характеристики мембран

| №          | V,<br>мл | Состав раствора,<br>моль/л     |   | Q,<br>ммоль-экв·г <sup>-1</sup> | m, г | θ <sub>max</sub> |
|------------|----------|--------------------------------|---|---------------------------------|------|------------------|
|            |          | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> |                                 |      |                  |
| Раствор I  | 100      | 0.0050                         | 0.010   | 0.6                             | 0.9  | 1.1±0.1          |
| Раствор II | 100      | 0.0005                         | 0.001   |                                 |      | 0.17±0.01        |

Через заданные промежутки времени раствор, контактирующий с мембраной, анализировался на содержание в нем анилина. Анализ выполнялся фотометрическим методом, основанным на взаимодействии анилина с реактивом Эрлиха [3]. Количество сорбированного анилина в фазе мембраны ( $n_{An}^I$ ) оценивалось по убыли мономера из раствора, степень насыщения мембраны мономером ( $\theta$ ) оценивалась по уравнению (1):

$$\theta = \frac{n_{\text{An}}^{\text{I}}}{m \cdot Q}, \quad (1)$$

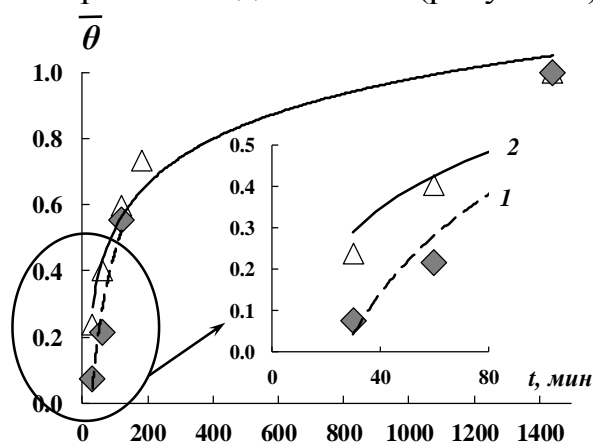
где  $m$  и  $Q$  – масса и обменная емкость образца мембраны соответственной. Степень насыщения мембран зависит от концентрации мономера: чем она выше в исходном растворе, тем больших значений достигает величина степени насыщения образцов анилином (табл. 1).

Для выявления влияния концентрации мономера и фоновой кислоты на скорость процесса насыщения мембраны анилином были рассчитаны относительные степени насыщения ( $\bar{\theta}_i$ ):

$$\bar{\theta}_i = \frac{\theta_i}{\theta_{\text{max}}}, \quad (2)$$

где  $\theta_{\text{max}}$  – максимальная степень насыщения мембраны анилином, за величину максимальную взята степень насыщения образцов через 24 часа контакта мембраны с раствором мономером.

Относительная степень насыщения образцы мембраны МФ-4СК, погруженных в раствор I (0,001 М анилин в 0,0005 М серной кислоте), в первые 60 минут сорбции в два раза ниже, чем для образцов в растворе II (0,01 М анилин в 0,005 М серной кислоте). Однако по истечению 120 мин относительная степень насыщения образцов в рабочих растворах с разной концентрацией мономера стала одинаковой (рисунок 1).



**Рис. 1.** Зависимость относительной степени насыщения мембран анилином от времени контакта с раствором I (1) и II (2)

Таким образом, показано, что скорость сорбции анилина мембраной только на начальном этапе определяется концентрацией мономера в растворе. При этом через 2 часа достигается одинаковая степень насыщения мембраны анилином относительно максимального значения независимо от исходной концентрации мономера. Максимальная степень насыщения мембраны анилином зависит от концентрации мономера в растворе и увеличивается от значения 0.17 для 0.001 М раствора анилина до 1.1 в 0.01 М растворе анилина на фоне эквимольного раствора серной кислоты. Полученные результаты свидетельствуют о том, что помимо

ионообменного поглощения катионов фениламмония имеет место необменная сорбция анилина, связанная с неоднородностью мембраны.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-01125).*

### **Список литературы**

1. Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F. // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 475, pp. 1-15.
2. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.-R., et al. // *Electrochimica Acta*. 2009. V.54. P. 2342-2352.
3. Методические указания по фотометрическому измерению концентраций анилина в воздухе рабочей зоны (утв. Минздравом СССР 12.12.1988 N 4731-88).

## **115**

### **КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВОГО САПОНИНА ПРИРОДНЫМИ ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ**

Мироненко Н.В., Смусева С.О., Коцарева Т.В., Селеменев В.Ф.  
ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, Воронеж,  
*e-mail: svetlana\_smuseva@mail.ru*

#### **Введение**

Иммобилизация биологически активного вещества в структуру соединения - матрицы – одно из ведущих направлений технологии лекарственных препаратов. В качестве носителя используются сорбенты природного происхождения - активированный уголь и хитозан, применяемые для связывания и выведения из организма токсичных веществ. Сорбатом являлись гликозиды природного происхождения - тритерпеновые сапонины *Quillaja Saponaria Molina*, обладающие широким спектром терапевтического действия и значительной токсичностью, ограничивающей их применение [1].

Сложное пространственное строение молекулы сапонины *Quillaja Saponaria Molina* и ее поверхностная активность предполагает реализацию нескольких типов молекулярных структур в фазе сорбента, физико-химические свойства и биологическая активность которых находятся в тесной взаимосвязи. Ведущиеся в этом направлении научные исследования включают всестороннее рассмотрение механизма сорбции соединяемых веществ в кинетических условиях.

#### **Экспериментальная часть**

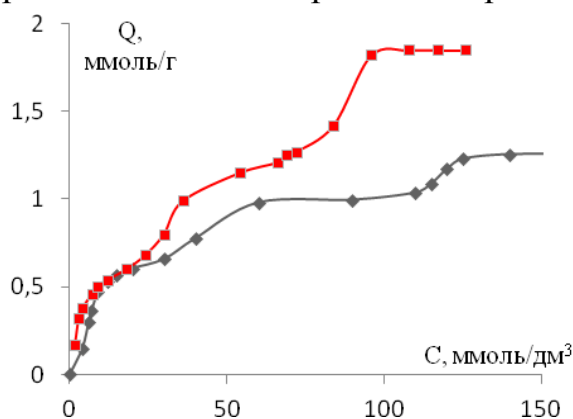
Объектом исследования являлся образец сапонины *Quillaja saponaria Molina* производства Бельгия, производитель фирма Acrus [2]. В качестве

сорбента выступали хитозан и активируемый уголь. В работе использовали хитозан производства ООО «Фармакон Продакшн» (г. Санкт-Петербург), применяемый в качестве биологически активной добавки. Средняя молекулярная масса хитозана 250-300 кДа, степень деацетилирования – 89,6%, влажность – 7,5%, рК 6,3. В качестве углеродного сорбента выступали таблетки активированного угля производитель ОАО «Фармстандарт-Лексредства».

Кинетические кривые сорбции сапонины из раствора получали, используя метод ограниченного объема [3]. Навеску сорбента массой 1,0 г заливали 1,0 л раствора сапонины с концентрациями 0,02-2,0 мг/мл. На анализ отбирали по 0,5-4,0 мл раствора (в зависимости от концентрации) через каждые 5-10 минут от момента начала опыта. Уменьшение объема испытуемого раствора составило не более 3,1%. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонины методом УФ-спектрофотометрии по калибровочным функциям:  $D=6,01C-0,02$  при  $\lambda=227$  нм ( $\epsilon=5800$  л/моль·см<sup>-1</sup>),  $D=2,19C-0,05$  при  $\lambda=287$  нм ( $\epsilon=1900$  л/моль·см<sup>-1</sup>) в диапазоне концентраций 0,03-0,25 мг/мл (ошибка анализа 4,3%) и 0,10-0,50 мг/мл соответственно (ошибка анализа 5,8%).

### Обсуждение результатов

Полученные кинетические кривые из растворов с концентрацией сапонинов ниже диапазона образования ассоциатов имеют свойственный молекулам поверхностно активных веществ ступенчатый вид. Амплитуда и временные промежутки переходов слабо зависят от природы сорбента и определяются изменением ориентации молекул в поверхностном слое по мере заполнения поверхности сорбентов [4].



**Рис. 1.** Кинетические кривые сорбции сапонины: 1 – сорбент хитозан, 2 – сорбент уголь марки ОУ-А (концентрация сапонины 0,04 ммоль/дм<sup>3</sup>).

В начальные промежутки времени гидрофильные цепи молекул сапонины адсорбированы, с увеличением концентрации раствора и плотности упаковки молекул гликозида в адсорбционном слое усиливается конкуренция за места на поверхности раздела фаз между агликоном и углеводными цепями соседних молекул. Это приводит к постепенному вытеснению углеводных цепей в объем жидкой фазы.

Сорбция на активированном угле в начальные промежутки времени сопровождается заполнением наиболее доступных и энергетически выгодных участков поверхности. Дальнейшее увеличение времени приводит к постепенному вытеснению углеводородных цепей, более плотному заполнению микро- и макропор активированного угля с дальнейшим образованием насыщенного адсорбционного слоя. По мере увеличения контакта плотность заполнения поверхности раздела фаз возрастает, образуется насыщенный адсорбционный слой за счет образования сферических полуассоциатов.

Сорбция из растворов, содержащих преимущественно мицеллы гликозида, характеризуется наличием экстремальных участков, временные промежутки которых совпадают для обоих сорбентов [4]. Появление локальных экстремумов на кинетических кривых обусловлено ассоциативными процессами в фазе сорбента, которые сопровождаются изменением гидратационных характеристик в ходе поглощения сапонины.

Эффективные коэффициенты диффузии были рассчитаны по формуле, приведенной в [5]. Полученные значения приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Величины эффективного коэффициента диффузии сапонины при сорбции на хитозане и угле активированном

| Концентрация сапонины, мг/мл | Хитозан                                    |   | Уголь                                      |  |
|------------------------------|--|---|--|--|
|                              | Время установления равновесия $\tau$ , мин | $D \cdot 10^9$ , $\text{см}^2/\text{с}$ | Время установления равновесия $\tau$ , мин | $D \cdot 10^{12}$ , $\text{см}^2/\text{с}$ |
| 0,05                         | 240  | 1,1                                     | 130  | 0,414                                      |
| 0,1                          |  | 3,7                                     |  | 0,721                                      |

Полученные значения свидетельствуют о влиянии на массоперенос молекул сорбата природы сорбционного материала и механизма закрепления на его поверхности. Методом квантово-химического моделирования и анализом ИК-спектров образцов хитозана установлено, что в основе сорбционного поглощения лежат электростатические взаимодействия и Н-связи. Закрепление на поверхности углеродного сорбента происходит за счет гидрофобных взаимодействий, возникающих между агликоном молекулы и углеродными кольцами структуры угля.

### Список литературы

1. Sanoj Rejinold N., Muthunayanan M., Muthuchelian K.. [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2011. V.84. P. 407.

2. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Столповская А.А. // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 16-21.
3. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж: Изд-во Воронеж.ун-та, 1999. 173 с.
4. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А. [и др.] // Журнал коллоидной химии. 2017. Т. 79. №2.С. 166-173.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. : Химия : Ленингр. отд-ние, 1970. 336 с.

## 116

### ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ТРИТЕРПЕНОВОГО САПОНИНА ПРИРОДНЫМИ ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Мироненко Н.В., Смусева С.О., Коцарева Т.В., Селеменев В.Ф.  
*ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет, Воронеж,*  
*e-mail: svetlana\_smuseva@mail.ru*

#### Введение

Лидирующее положение среди природных соединений, обладающих широким спектром терапевтического действия, занимают тритерпеновые сапонины *Quillaja Saponaria Molina*. Они находят применение в медицине и косметологии, но из-за гемолитической активности и сильного раздражающего действия их используют ограниченно [1]. Снизить порог токсичности вещества при сохранении фармакологического эффекта позволяет инновационное направление в технологии изготовления лекарственных средств - сорбционное связывание с использованием матриц-энтеросорбентов. В качестве носителя в последнее время особую популярность приобретают хитозан и активированный уголь.

Одной из основных задач данного исследования является установление закономерностей сорбции тритерпенового сапонины *Quillaja Saponaria Molina* на хитозане в равновесных условиях.

#### Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся товарный образец сапонины *Quillaja Saponaria Molina* производства США (фирма Acrus). Сапонин представлял собой порошок светло-бежевого цвета, хорошо растворимый в спирте и воде.

В качестве сорбента выступали хитозан и активированный уголь. В работе использовали хитозан производства ООО «Фармакон Продакшн» (г. Санкт-Петербург), применяемый в качестве биологически активной добавки. Средняя молекулярная масса хитозана 250-300 кДа, степень деацетилирования – 89,6%, влажность – 7,5%, рК 6,3. В качестве

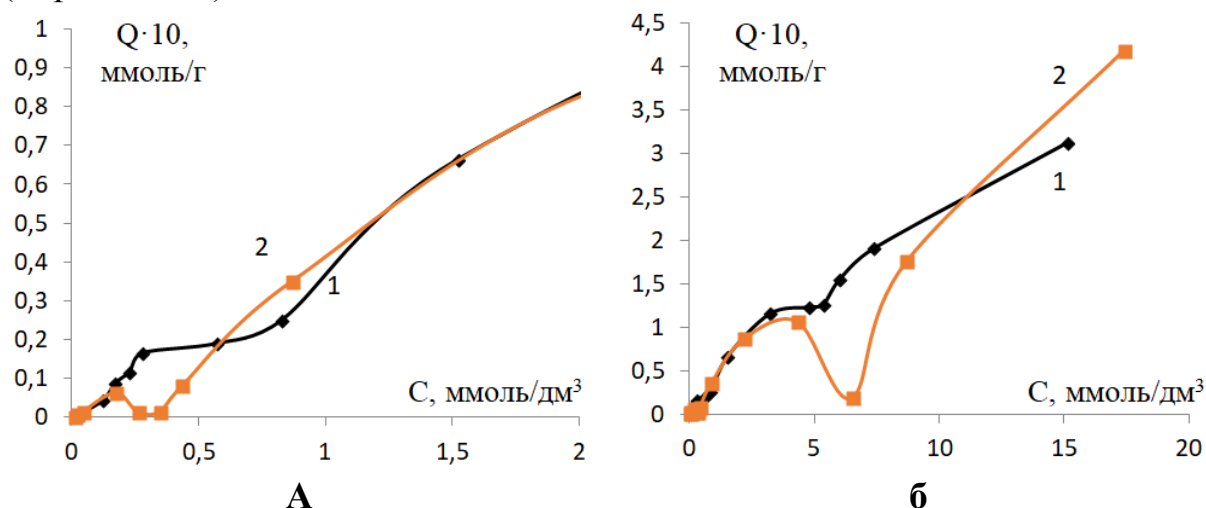


углеродного сорбента выступали таблетки активированного угля производитель ОАО «Фармстандарт-Лексредства».

Сорбционное равновесие в системе «сапонин – хитозан» изучали при температуре  $298 \pm 2$  К в статических условиях методом переменных концентраций. Навески сорбента массой  $0,2 \pm 0,0002$  г в воздушно-сухом состоянии заливали в конических колбах с притертой крышкой растворами сапонины объемом 200 мл с концентрациями 0,01-17,00 ммоль/дм<sup>3</sup>. Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 4 часов до установления равновесия в системе. Время, необходимое для установления равновесия, определяли в предварительных кинетических экспериментах [2]. Затем отбирали аликвоты и анализировали на содержание сапонины спектрофотометрически по методике [3].

### Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции тритерпенового сапонины *Quillaja Saponaria Molina* хитозаном и углеродным материалом (марки ОУ-А).



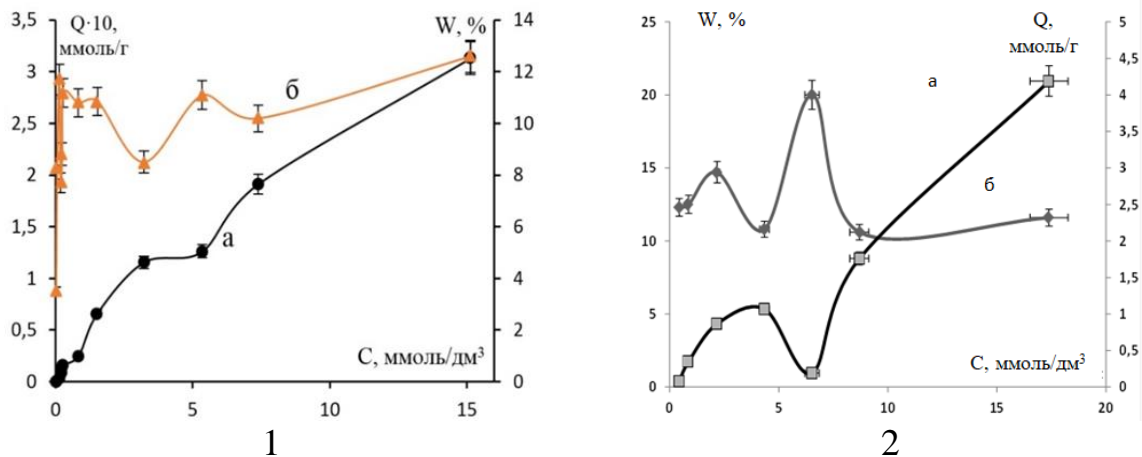
**Рис. 1.** Изотерма сорбции сапонины 1 – хитозаном, 2 – углеродным материалом: а)  $C = 0,02 \div 2$  ммоль/дм<sup>3</sup>, б)  $C = 0,02 \div 17$  ммоль/дм<sup>3</sup>.

При низких концентрациях равновесного раствора изотермы линейны. В основе механизма взаимодействия сапонины с хитозаном лежит ионно-координационное взаимодействие с аммониевой группой полисахарида, с углеродным материалом – дальнедействующие гидрофобные силы, которые обуславливают ассоциацию молекул сапонинов и притяжение их к гидрофобной поверхности сорбента. Второй участок изотерм ( $C = 0,28 - 0,82$  ммоль/дм<sup>3</sup>) различен: на хитозане наблюдается перегиб, выходящий на плато, на углеродном материале в области концентраций  $C = 0,26 - 0,35$  ммоль/дм<sup>3</sup> – локальный минимум, затем рост сорбционного параметра на обеих изотермах. Отклонение формы изотермы от линейной на данном участке характеризует конкурентный процесс мицеллообразования и сорбционного поглощения на поверхности сорбента, характеризуемый величинами энергий

адсорбции и ассоциации. В зависимости от получаемых значений указанных параметров на кривой наблюдается выход на плато или локальный минимум, обусловленный превалированием мицеллообразующих сил над энергией сорбционного поглощения [4].

Аналогичный ход кривых наблюдается в области ККМ<sub>2</sub> (критической концентрации мицеллообразования). Формирование полимолекулярного адсорбционного слоя для данной области равновесных концентраций, возможно за счет образования большого числа трехмерных сферических ассоциатов. В области концентрации раствора сапонаина  $C = 5,35 - 15,13$  ммоль/дм<sup>3</sup> (третья область) изотермы резко возрастают, не выходя на плато, что обусловлено образованием слоисто-пластинчатых агрегатов в адсорбционном слое.

Важную роль в процессе сорбции, особенно поверхностно-активных веществ, играют молекулы воды, что отражается в изменении хода кривых дегидратации сорбента и сорбции сапонаина (рис. 2).



**Рис. 2.** 1) а – изотерма сорбции сапонаина на хитозане, б – кривая дегидратации хитозана в ходе сорбции сапонаина 2) а - изотерма сорбции сапонаина, б – кривая дегидратации активированного угля в ходе сорбции сапонаина.

Полученная графическая зависимость влагоемкости сорбентов от равновесной концентрации сапонаина в насыщенном растворе говорит о том, что количество воды, удерживаемое в фазе сорбента, растет при малых степенях его заполнения сапонином. Молекулы сапонаина удерживают молекулы воды за счет образования водородных связей. Затем влагосодержание снижается с ростом концентрации сапонаина - закрепляясь на поверхности сорбента агликоном и своей гидрофобной частью (системой конденсированных колец), молекулы вытесняют из приповерхностного слоя воду. Таким образом, механизм закрепления сапонаина на поверхности сорбентов сопровождается их дегидратацией.

### Список литературы

1. Roner M. // Journal of General Virology. – 2007. – № 88. – С. 275-285.

2. Мироненко Н.В, Смусева С.О, Брежнева Т.А., [и др.] // Журнал коллоидной химии. 2017.Т. 79. №2.С. 166-173.
3. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Столповская А.А.// Вестник Воронеж.гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 16-21.
4. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова думка, 1978. 174 с.

## 117

### СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА МАСЛА СЕМЯН МОМОРДИКИ КОХИНХИНСКОЙ

Нгуен Ван Ань, Дейнека В.И., Дейнека Л.А.

*ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный  
исследовательский университет», НИУ «БелГУ», Белгород*

*Vananhkhoahoasp2@gmail.com*

Масла, содержащие радикалы высших ненасыщенных жирных кислот с сопряженными двойными связями, обладают уникальной биологической активностью. Но соединения с такими связями обладают более высокой химической активностью по сравнению с изомерами, содержащими несопряженные двойные С=С-связи. При извлечении масел из растительного сырья как методом отжима, так и при экстракции подходящими растворителями получают сложный комплекс веществ. Среди них могут быть и вещества, не только ухудшающие качество масла, и способствующие разрушению основных компонентов. Поэтому для получения качественного масла используют различные методы его очистки. Твердофазная экстракция может быть простым и быстрым способом как для очистки масел, так и для пробоподготовки образцов перед их определением методом ВЭЖХ. Если в качестве сорбента использовать силикагель, то триацилглицерины (ТАГ), содержащие три сложноэфирные группировки, могут быть отделены от менее полярных соединений, а также от более полярных - диацилглицеринов, свободных кислот и от фосфолипидов. Но по нашему опыту каротиноиды (как химически лабильные вещества с сопряженными двойными С=С-связями) при сорбции на некоторых торговых марках силикагелей быстро разрушаются. Поэтому использование силикагеля в качестве сорбента требует предварительного контроля на его активность к сорбируемому материалу.

Масло семян *Momordica cochinchinensis* (момордики кохинхинской) отличается высоким содержанием одной из наиболее биологически

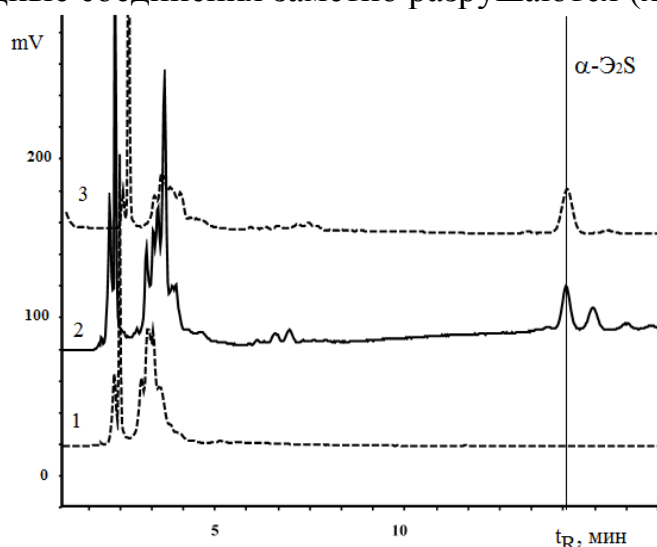
активных октадекатриеновых высших жирных кислот –  $\alpha$ -элеостеариновой. Но нами было обнаружено, что неочищенное масло, полученное экстракцией *n*-гексаном с последующей отгонкой растворителя на вакуумном ротационном испарителе при хранении в бытовом холодильнике заметно (более чем на 50%) разрушается. Кроме того, сразу после отгонки экстрагента оно представляет собой гетерогенную систему с большим количеством взвешенных веществ. Поэтому очистка этого продукта от сопутствующих экстрактивных веществ была объективно необходимой.

Твердофазную очистку масла выполняли на насадочных картриджах ДИАПАК С (БиоХимМак СТ, Москва). Перед сорбцией через насадку пропускали 6 мл *n*-гексана. Для твердофазной очистки раствор масла в *n*-гексане концентрацией 10 мг/мл пропускали через насадочный картридж порциями по 1 мл, определяя остаточную концентрацию масла в элюате спектрофотометрическим методом (сумму всех порций – гравиметрическим после отгонки растворителя). При этом было установлено, что практически без проскока может быть сорбировано масло из 10 мл раствора. Для реэкстракции масла использовали дихлорметан, - пропуская его порциями по 1 мл, контролировали элюат спектрофотометрическим и хроматографическим методами. Оказалось, что для практически полной десорбции масла достаточно использовать 4 мл растворителя.

Растворитель из полученного элюата удаляли на вакуумном ротационном испарителе, получая прозрачное, не содержащее твердых включений масло. Предельная сорбция картриджей по маслу момордики была оценена на уровне 120 мг/картридж. В серии выполненных исследований было установлено, что при твердофазной очистке из  $122 \pm 5$  мг неочищенного масла удается реэкстрагировать только  $108 \pm 5$  мг очищенного масла, т.е. в масле содержалось около 12 % более липофильных (по сравнению с триацилглицеринами) и более полярных, не десорбирующихся в условиях эксперимента примесей; выход масла при очистке составил немногим более 88 %.

Оценку сохранности масла в сорбированном состоянии проверяли по превращениям полупрепаративно выделенного из очищенного масла ди- $\alpha$ -элеостеарат-стеарата,  $\alpha$ -Э<sub>2</sub>С. По 1 мл раствора  $\alpha$ -Э<sub>2</sub>С в *n*-гексане (3.0 мг/мл) переносили в виалы, в которые добавляли по 0.2 г сорбента. Смесь оставляли при комнатной температуре вне доступа прямого солнечного света периодически встряхивая содержимое виал. По истечению заданного времени сорбент отделяли от раствора центрифугированием, и продукты превращения  $\alpha$ -Э<sub>2</sub>С экстрагировали ацетоном, удаляя затем растворитель на вакуумном ротационном испарителе; остаток растворяли в подвижной фазе для ВЭЖХ определения, рис.1.

Из приведенных на рисунке хроматограмм видно, что при контакте с силикагелем марки КСМГ в течение двух суток (хроматограмма 1) исходное соединение практически полностью было разрушено. На силикагеле марки КСКГ (хроматограмма 2) разрушения исходного соединения также очень велики. При этом среди полученных веществ обнаруживаются продукты изомеризации, которым соответствуют пики с небольшим изменением времени удерживания по сравнению с исходным соединением, а также и более полярные соединения с существенно меньшими временами удерживания. Более того, даже на силикагеле, использованном для заполнения концентрирующих насадочных картриджей ДИАПАК-С (БиоХимМак СТ, Москва), за это же время исходные соединения заметно разрушаются (хроматограмма 3).



**Рис. 1.** Разделение продуктов разложения  $\alpha$ -Э<sub>2</sub>С после выдержки в сорбированном состоянии в течение 2 суток

Продукты, десорбированные с: 1 – силикагеля марки КСМГ; 2 – силикагеля марки КСКГ, 3 – силикагеля из концентрирующих картриджей ДИАПАК-С (БиоХимМак СТ, Москва)

Нами была исследована и возможность использования указанных выше картриджей при меньшем времени контакта. При этом было установлено, что за время порядка 0.5 – 1.0 ч небольшие разрушения заметны, но степень таких превращений не превышает доли процента. Следовательно, патроны ДИАПАК С могут быть использованы для твердофазной очистки масел с радикалами октадекатриеновых кислот с учетом временных ограничений. Впрочем, лучше использовать силикагель, полученный, например, осаждением кислотой из жидкого стекла, не обладающий такой активностью даже по отношению к более лабильным каротиноидам.

## ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАГАДИИТА

Нефедова Т.Н.<sup>1,2,3</sup>, Рёсснер Ф.<sup>2</sup>, Кроетер Дж.<sup>2</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

<sup>2</sup> Университет имени Карла фон Осецкого, Ольденбург, Германия

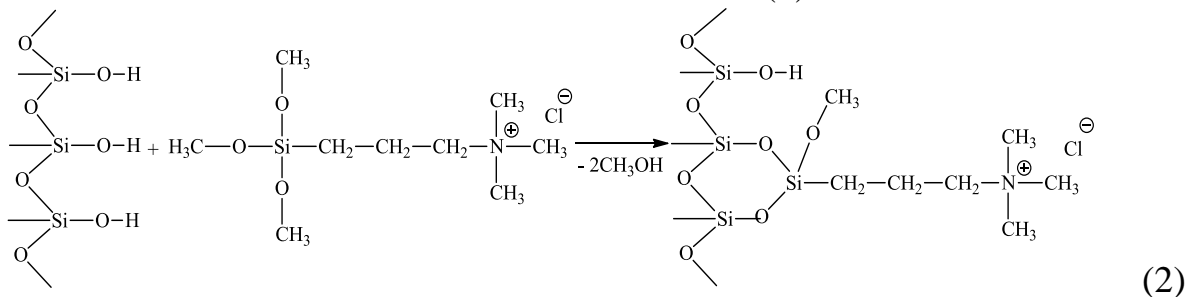
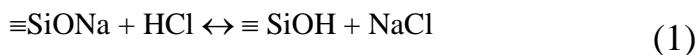
<sup>3</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж

TNephedova@gmail.com

Термические и каталитические свойства являются важными характеристиками материалов в различных химических процессах. Органо-неорганические композиты с успехом применяются в реакциях органического синтеза и хроматографии. Использование гибридных материалов приводит к интенсификации и повышению экологичности процессов, что, в свою очередь, и обуславливает повышенный интерес к синтезу новых органо-неорганических композитных материалов и актуальность задачи исследования их термических и каталитических свойств.

В качестве полимерной неорганической матрицы для синтеза композитов применялся магадиит – силикат слоистой структуры. Слои магадиита состоят из тетраэдров SiO<sub>4</sub> и гидратированных подвижных катионов Na<sup>+</sup>, расположенных в межслоевом пространстве, благодаря которым силикат способен подвергаться модификации [1,2].

Модификация проводилась в два этапа. На первом этапе образцы магадиита в Na-форме с помощью ионного обмена переводились в H-форму путем обработки раствором соляной кислоты (1). На втором этапе к силанольным группам, образовавшимся на поверхности силикатов, прививали хлорид N-триметоксисилпропил-N,N,N-триметиламмония (2).



Термическое поведение полученных композитов было исследовано с помощью термогравиметрического метода анализа (TGA/SDTA 851e thermoanalyzer, Mettler Toledo GmbH, Germany) и метода ИК-спектроскопии диффузного отражения в режиме «*in situ*» в процессе непрерывного нагревания образцов до достижения определенных температур (DRIFT

IRAffinity 1s, Shimadzu, Japan). Выбор температур ИК-исследования обуславливался положением максимумов на термограммах гибридных материалов.

Максимумы на полученных термогравиметрических кривых указывают на многостадийный процесс разложения материалов, состоящий из десорбции воды ( $T \leq 50^\circ\text{C}$ ), разрушения органического слоя с восстановлением свободных силанольных групп ( $T = 140\dots 230^\circ\text{C}$ ), распада связанных водородной связью силанольных групп с дальнейшим дегидроксилированием ( $T = 370\dots 510^\circ\text{C}$ ).

На ИК-спектрах композитных материалов с повышением температуры наблюдается снижение интенсивности валентных колебаний ОН-связей водородно-связанных силанольных групп с внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связью и появление полосы колебаний свободных силанольных групп, что свидетельствует о деструкции привитого органосилана, дегидратации и дегидроксилировании композитов.

Каталитические свойства полученных гибридных материалов изучались в реакции альдольной конденсации масляного альдегида, где синтезированный композит использовался в качестве катализатора основного типа. Оценка степени конверсии реакции показала, что активность катализатора со временем значительно снижается. Причина такой дезактивации, вероятнее всего, в снижении доступности активных центров из-за затрудненной десорбции продуктов реакции с поверхности катализатора.

Таким образом, были изучены термические и каталитические свойства органо-неорганических композитных материалов на основе магадиита. Найдена максимальная рабочая температура композитов:  $T_{\text{max}} \leq 130^\circ\text{C}$ . Установлено, что синтезированные гибридные материалы обладают каталитической активностью и могут быть использованы в качестве основных катализаторов при проведении химических реакций.

*Проект выполнен при финансовой поддержке Германской службы академических обменов (DAAD) в рамках программ «Михаил Ломоносов», «Научно-исследовательские стипендии» и по проектам Министерства образования и науки РФ государственного заказа No.11.7137.2013, 4.10002.2017/5.2.*

### **Список литературы**

1. G.W. Brindley Unit cell of magadiite in air, in vacuo, and under other conditions // American Mineralogist, 1969, Vol. 54, 1583-1591.
2. K. Kosuge, A. Tsunashima Dispersion of H-Magadiite and H-Kenyaite particles by ion exchange of H<sup>+</sup> with alkali ions // Langmuir 1996, Vol. 12, 1124-1126.

## СОВРЕМЕННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ К АНАЛИЗУ

Никитченко Н.В.<sup>1</sup>, Платонов И.А.<sup>2</sup>, Павлова Л.В.<sup>2</sup>, Дмитриева А.Ю.<sup>2</sup>

*Самарский государственный технический университет, г. Самара,*

*E-mail: navinita@mail.ru*

*Самарский университет, г. Самара, E-mail: pia@ssau.ru*

В последнее время особое внимание учёных уделяется исследованию фенольных и полифенольных соединений растительного происхождения. Данные соединения обладают широким спектром биологической активности: антиоксидантной, противовирусной, капилляроукрепляющей, гепатопротекторной и др. Поэтому важной задачей является выбор метода и условий извлечения данных соединений из анализируемых объектов.

Большое распространение в практике аналитической химии находят методы газохроматографического определения летучих соединений в ароматических и лекарственных растениях, основанные на применении фазовых равновесий [1]. Это направление газохроматографического анализа заключается в исследовании одной из фаз гетерогенной системы, причём аналитическая или физико-химическая характеристика одной фазы определяется путём анализа другой фазы, в которую переходит некоторая доля компонентов первой фазы в процессе установления равновесного распределения. Весьма интересную и специфическую область применения данного метода представляет исследование запахов. Исследование аромата необходимо для селекции и таксономии плодовых и эфирномасляничных растений, для создания имитаторов запаха [2]. Состав и запах активных компонентов, выделенных иными способами – экстракцией, перегонкой, отгонкой с водяным паром, – существенно отличаются от состава летучих веществ в парофазном пространстве над исследуемым объектом [1].

Одним из способов подготовки проб к анализу является экстракция с применением микроволнового излучения (МВИ), цель которой – получение заданного компонента в форме, удобной для определения, чаще всего растворённой. Впервые микроволновая экстракция (МВЭ) была использована исследовательской группой Ганзлера в 1986 году [3].

Уникальное свойство микроволнового поля - ускорять извлечение различных веществ из твёрдых матриц и делать его более эффективным нашло широкое применение в химии лекарственного сырья.

Использование микроволнового поля в сочетании с обработкой ультразвуком (УЗ) и изменением температуры позволяет активизировать экстракцию сухого растительного сырья для всех видов вязких неполярных экстрагентов и получить на простом технологическом оборудовании различные экстракты, пригодные для дальнейшего



использования в медицине, парфюмерии, косметике и пищевой промышленности.

Воздействие микроволн на процесс извлечения БАВ из лекарственных растений зависит как от самой твёрдой матрицы, так и от природы используемого растворителя. Поэтому одним из основных способов управления селективностью экстракции является использование смеси растворителей с различной полярностью. Например, в некоторых случаях, при использовании растворителя с низкой диэлектрической константой, во взаимодействие с микроволнами вступает только матрица, в то время как растворитель не нагревается. Данный подход успешно использовался при экстракции термочувствительных веществ, например, эфирных масел.

Одним из перспективных физических методов воздействия на вещества с целью интенсификации процесса экстракции является метод, основанный на использовании механических колебаний ультразвукового диапазона. Первое упоминание об УЗ-экстракции БАВ из природных объектов встречается в литературе с 1950 года [4]. Тем не менее, интерес к данному методу экстракции отмечается и сегодня, и прежде всего, для решения прикладных задач.

Установлено, что ультразвуковым воздействием частотой 19-44 кГц из растений можно извлекать флавоноиды, дубильные вещества, фенолгликозиды, связанные кумарины, антоцианы, фенолкарбоновые кислоты с сокращением продолжительности процесса экстракции на 1-2 порядка.

Показано, что ультразвуком из сырья растительного происхождения в диапазоне частот 19 кГц – 1 МГц возможно извлекать практически все известные соединения, продуцируемые растениями. Кинетика ультразвуковой экстракции БАВ зависит от принадлежности к определённой химической группе, а степень извлечения растёт в ряду: масла, алкалоиды, фуранохромы, флавоноиды, сапонины, гликозиды.

Однако недостатком этого метода является то, что ультразвуковое воздействие, используемое для обработки растительного сырья, является очень мощным и достаточно длительным. Проведение процесса в этих условиях вызывает мощный разогрев раствора, а, следовательно, разрушение некоторых классов БАВ.

Экстракция с помощью сверхкритических флюидов (СКФ) представляет собой процесс, основанный на уникальных свойствах растворителей, находящихся в сверхкритическом состоянии. Данная технология базируется на аномально высокой растворяющей способности сверхкритических флюидов при температурах и давлениях выше критических.

Возможность управления физико-химическими свойствами вещества в сверхкритическом состоянии обеспечивает сверхкритическую флюидную

экстракцию (СФЭ) рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами экстракции. Из-за низкой вязкости и относительно высокого коэффициента диффузии, сверхкритические флюиды диффундируют (проникают) через твёрдые матрицы лучше, чем жидкости, и поэтому позволяют получать более высокую степень извлечения заданных компонентов. Одна из главных особенностей СКФ - возможность изменить плотность экстрагента, с которой связана растворимость многих веществ, за счёт изменения давления и/или температуры. Таким образом, изменяя давление системы, можно изменять и растворяющую способность флюида, что позволяет управлять селективностью процесса экстрагирования.

Еще одним перспективным экологически безопасным способом является экстракция субкритической водой (ЭСВ), которую проводят при температурах от 100 °С до её критической температуры  $T_{\text{крит}} = 374$  °С, и достаточно высоком давлении (обычно с 1 МПа). Данный метод также известен как «экстракция горячей водой под давлением». Интерес к использованию воды в области высоких температур и давлений в качестве реакционной среды обусловлен её физико-химическими свойствами, поскольку при нагревании вода испытывает более сильные изменения, чем большинство других жидкостей и превращается из полярной жидкости в практически неполярную среду. Высокая эффективность экстракции при повышенных температуре и давлении, по сравнению с экстракцией при более низких параметрах, достигается за счёт большой проникающей способности подвижной фазы в матрицу растительного материала и ускорения массопереноса. Повышение температуры способствует большей растворимости аналитов и увеличивает скорость диффузии. Использование субкритической воды в качестве экстрагента позволяет повысить степень и селективность извлечения аналитов, сократить время экстракции. Одним из главных преимуществ данного метода является его экологичность и возможность получения водорастворимых органических соединений в виде экстрактов.

### **Список литературы**

1. Витенберг А.Г., Иоффе Б.В. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Л.: Химия, 1982. - 280 с.
2. Головня Р.В. Проблемы исследования запаха пищевых продуктов и создания имитаторов // Усп. хим. 1976. Т.45. №10. С. 1895-1916.
3. Ganzler K., Salgo A., Valko K. Microwave extraction. A novel sample preparation method for chromatography // J. Chromatogr. 1986. V.371. P.299 - 306.
4. Бергман Л.М. Ультразвук и его применение в науке и технике. - М.: Изд-во ИЛ, 1956. - 726 с.

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПЛОДОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Никитченко Н.В.<sup>1</sup>, Дмитриева А.Ю.<sup>2</sup>, Платонов И.А.<sup>2</sup>, Павлова Л.В.<sup>2</sup>,  
Самарский государственный технический университет, г. Самара,  
E-mail: navinita@mail.ru

Самарский государственный университет, г. Самара, E-mail: pia@ssau.ru

К настоящему времени многочисленными исследованиями доказано, что антоцианы, синтезируемые растениями, единственные водорастворимые соединения из класса флавоноидов [1], обладают не только красящей способностью (из-за чего рассматриваются как важнейшие природные колоранты [1, 2]), но и высокой биологической активностью, прежде всего, из-за высокой антиоксидантной активности [2]. Черноплодная рябина относится к числу таких растений, плоды которых наиболее богаты полифенольными соединениями, и, в частности, антоцианами.

В рамках данной работы были рассмотрены методы получения экстрактов природного происхождения, обогащенных содержанием биологически активных соединений, с использованием современной экологически безопасной технологии - воды в субкритическом состоянии.

Для оценки эффективности извлечения фенольных соединений из плодов черноплодной рябины в среде субкритической воды были также изучены традиционные способы извлечения: перегретая вода при атмосферном давлении, водные спирты с содержанием этанола 70%. Для всех систем объём экстрагента и масса сырья были идентичны.

Качественный и количественный анализ полученных экстрактов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Экстракцию субкритической водой проводили в динамическом режиме на установке, описанной в статье [3].

Эффективность извлечения оценивали по количеству извлеченных антоцианов и флавоноидов.

### Список литературы

1. Anthocyanins. Biosynthesis, Functions, and Applications / K. Gould, K. Davies and C. Winefield. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. - 332 p.
2. He J., Giusti M.M. // Annual Rev. Food Sci. Technol. - 2010. - V.1. - P. 163-187.
3. Н.В. Никитченко, И.А. Платонов, Л.А. Онучак, Ю.И. Арутюнов // Аналитика и контроль. - 2012. - Т.16, №2. - С. 169-173.

**121**  
**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ГАЗОВ ПРОЦЕССА**  
**ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ В УСЛОВИЯХ**  
**СОНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

Никитченко Н.В., Красников П.Е., Пименов А.А.  
*Самарский государственный технический университет, г. Самара,*  
*E-mail: navinita@mail.ru*

Контроль уровня кислорода в газах процесса получения окисленных нефтяных битумов является эффективным инструментом для изучения закономерностей окисления, его эффективности и безопасности. Наряду с контролем качественных показателей получаемых битумов, потоковое определение содержания кислорода в отходящих газах позволяет судить о динамике окисления конкретного битумного сырья и, таким образом, установить оптимальный технологический режим, что является залогом энергоэффективности процесса производства.

В случае исследования новых физических или химических методов активации процессов окисления битумного сырья корректное определение конверсии кислорода особенно важно. Содержание кислорода колеблется от 21 до 15 об.% в зависимости от температуры и длительности процесса окисления при постоянном расходе, согласно практике битумного производства. В газах окисления также присутствует множество летучих соединений различного строения, контроль которых необходимо проводить методом газовой хроматографии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ  
в рамках соглашения 14.577.21.0209, уникальный идентификатор  
соглашения RFMEFI57716X0209.*

**SURFACE BASICITY OF NATURAL AND ACTIVATED  
CLINOPTILOLITE DETERMINED BY INVERSE  
THERMOPROGRAMMED DESORPTION OF CO<sub>2</sub>**

Novikova L.A.<sup>1</sup>, Belchinskaya L.I.<sup>1</sup>, Khodosova N.A.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>, Maas F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>-FSBEI HE «Voronezh State University of Forestry and Technologies  
named after G.F. Morozov», Voronezh, Russia

<sup>2</sup>-Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

<sup>3</sup>-Johann Heinrich von Thünen Federal Research Institute of Agricultural  
Technology for Rural Areas, Forestry and Fisheries, Braunschweig, Germany

Acid properties of zeolites surface (Broensted sites) are in a high demand in various catalytic processes (oil refining, chemical synthesis, adsorption treatment of substances, etc.). At the same time, depending on conditions of the adsorption or catalytic processes the contribution of basic surface sites can be remarkable. Thus, mainly acid sites have been involved in conversion of methylbutynol over synthetic zeolite H-ZSM-5 [1], while both acidic and basic sites were found to be active in this reaction [2].

Basic sites in zeolites are often represented by hydroxyls of adsorbed water molecules or those from the hydration sphere of the exchangeable cations and, hence, strongly polarized. Besides, basic sites may include oxygen bridges, cation vacancies and basic oxygen of Lewis acid-base pairs.

Among the variety of methods for characterizing the surface active sites, one should note a new method of inverse thermoprogrammed desorption of carbon dioxide (iTPD-CO<sub>2</sub>) [3], which, based on the step of reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> (methanation), allows quantitative determination of CO<sub>2</sub> (and thus, number of basic sites) applying flame-ionization detector of a gas chromatograph.

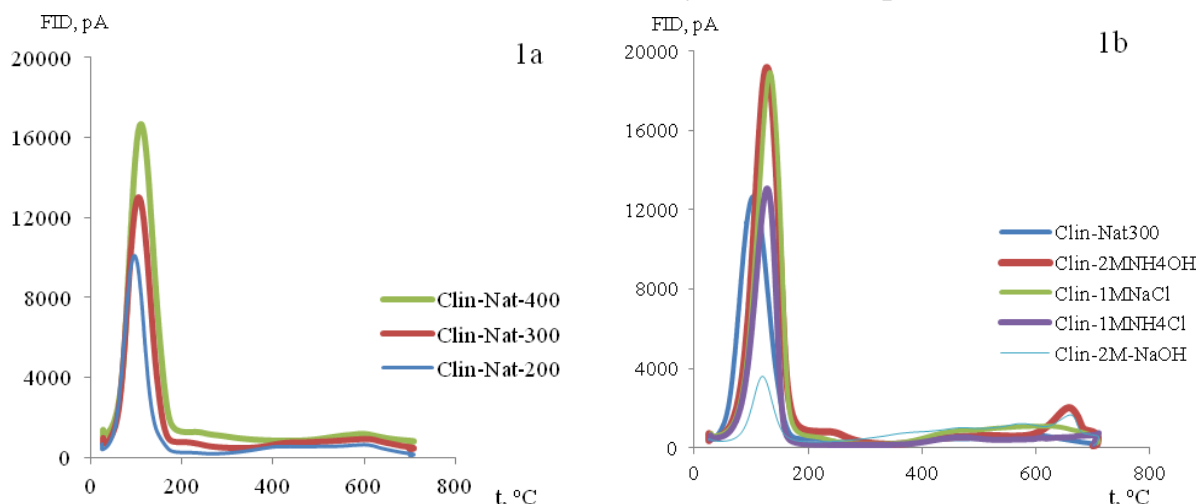
The aim of the present work was to assess basicity of surface of natural clinoptilolite under its thermal and chemical activation.

The object of investigation was a sample of natural aluminosilicate (Clin-Nat) originating from Slovak deposit, containing 95% of clinoptilolite and 5% of illite. Thermal activation of the sample was carried out in N<sub>2</sub>-flow at 200, 300 and 400 °C for 12 h. Reagent activation of clinoptilolite sample included: i) base activation by solutions of 2M NaOH and 2M NH<sub>4</sub>OH (8 h at 98 °C); and ii) ion-exchange treatment by solutions of 1M NaCl and 1M NH<sub>4</sub>Cl (1h at 20 °C) followed by washing out with distilled water, drying (100 °C) and crushing.

Profiles of CO<sub>2</sub> desorption were taken using the new improved method of iTPD-CO<sub>2</sub> [3]. The quantitative determination of desorbed CO<sub>2</sub> was possible owing to a built-in “sampleloop” of a fixed volume (250 µl). After thermal activation, the sample was placed in a U-shape quartz reactor in the CO<sub>2</sub>-flow (3 ml/min) for 30 min at ambient temperature for CO<sub>2</sub> adsorption. Then, reactor was flushed with N<sub>2</sub>-flow (5 ml/min) to remove loosely bound CO<sub>2</sub>. Finally,

iTPD-CO<sub>2</sub> profile was registered within 20-800 °C temperature range at a 20 °C/heating rate and a total duration of the desorption of 90 min. To plot and operate with iTPD-CO<sub>2</sub> profiles a ChemStation software was used. For the unit of surface basicity (the number of basic sites in μmol/g), the amount of desorbed CO<sub>2</sub> was taken.

Fig 1a demonstrate profiles of CO<sub>2</sub>-desorption from the surface of natural under no activation (Clin-Nat-0) and thermally treated sample.



**Fig. 1.** Profiles of iTPD-CO<sub>2</sub> of natural, thermally treated (1a) and chemically activated (1b) clinoptilolite samples

It follows from Fig. 1a that the major peak desorption of CO<sub>2</sub> is realized around 100-110°C. The increase of the activation temperature caused higher CO<sub>2</sub> desorption peaks due to higher dehydration rate and a better accessibility of adsorption sites for CO<sub>2</sub> molecules.

The highest amount of adsorbed CO<sub>2</sub> and, hence, the highest basicity was observed for Clin-Nat-400 (table 1).

Ion-exchange treatment of clinoptilolite samples did not change the general view of the iTPD-CO<sub>2</sub> (profiles (Fig. 1b)). However, the total amount of CO<sub>2</sub> desorbed was increased in 1.6 times for Clin-1MNaCl as compared to Clin-Nat-300.

**Table 1.** The amount of desorbed CO<sub>2</sub> (μmole/g) from the surface of natural and activated clinoptilolite samples

| Sample                     | V(CO <sub>2</sub> ), μmole/g |
|----------------------------|------------------------------|
| Clin-Nat-0                 | 146,2                        |
| Clin-Nat-200               | 285,1                        |
| Clin-Nat-300               | 377,1                        |
| Clin-Nat-400               | 478,9                        |
| Clin-1M-NaCl               | 616,8                        |
| Clin-1M-NH <sub>4</sub> Cl | 376,3                        |
| Clin-2M-NaOH               | 271,8                        |
| Clin-2M-NH <sub>4</sub> OH | 635,1                        |

The effect of NaOH decreased surface basicity in 1.4 times, obviously, due to primary SiO<sub>2</sub> dissolution and a sharp decline of material porosity. Treatment of clinoptilolite sample with NH<sub>4</sub>OH solution followed by thermal activation (at 300 °C) provided its transition to hydrogen form and, as a consequence, formation of additional number of Si-OH groups. As a result, the basicity of the surface was significantly increased (in 1.7 times).

*The researches were performed under the support of the 7<sup>th</sup> Framework Program of EU FP7-PEOPLE-IRSES-295260 "ECONANOSORB" project.*

### References

1. Novikova L.A., Roessner F., Belchinskaya L.I., [et al.] // Applied Clay Science. 2014. V. 101. 229-236. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.005>.
2. Belchinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2016, Vol. 52, No. 4, pp. 599–606.
3. Roessner F., Schoenen S. Method and device for detecting hydrogen. Patent. WO 2011/134934 A1, 03.11.2011.

## 123

### НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОРЕЗИНЫ

Платонов И.А., Новикова Е.А., Тупикова Е.Н.,  
Колесниченко И.Н., Муханова И.М.

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева», Самара, Россия  
E-mail: pia@ssau.ru*

Разработка сорбционных материалов с заданными свойствами остается актуальной задачей аналитической химии, поскольку большинство анализов, проводимых в целях охраны окружающей среды и здоровья человека, невозможны без проведения концентрирования. Например, для обеспечения экологической безопасности производств полимерных композиционных материалов и изделий на их основе, а также в целях проведения оценки безопасности использования получаемых изделий в быту необходимо проводить определение пластификаторов в воздухе на уровне концентрации 0,1 - 0,5 мг/м<sup>3</sup>. В качестве способа пробоподготовки в данном анализе выступает абсорбционное концентрирование с использованием изопропанола.

На сегодняшний день для концентрирования органических микропримесей из газовых сред широко используются сорбенты различной природы, но их использование характеризуется высоким

газодинамическим сопротивлением слоя сорбента, что является немаловажным сдерживающим фактором при необходимости пропускания больших объемов воздуха. Также стоит отметить трудности десорбции при концентрировании высококипящих соединений.

Целью нашей работы являлось изучение возможности использования материала «Металлорезина» в качестве сорбционного материала для концентрирования микропримесей высококипящих органических соединений на примере пластификатора диоктилфталата (ДОФ).

«Металлорезина» представляет собой блочный материал с варьируемой порозностью, изготовленный путем холодного прессования определенным образом уложенной и дозированной по весу металлической проволоочной спирали (материал – сталь марки Х18Н10). Формирование адсорбционного слоя проводили путем оксидирования при температурах 350-700 °С с предварительной обработкой поверхности 20%-ным раствором соляной кислоты.

Экспериментально установлено, что наименьшее количество ДОФ десорбировано с необработанной металлорезины, что объясняется отсутствием высокоразвитого адсорбционного слоя. Количество ДОФ, десорбированного с остальных образцов, отличается незначительно и превышает аналогичное значение у необработанного образца в 7,5-10 раз. При этом масса ДОФ у образца, обработанного соляной кислотой, но не оксидированного, сопоставима с остальными. Видимо, это связано с тем, что ключевым фактором, влияющим на сорбционные свойства металлорезины, является площадь поверхности, а не ее химический состав.

Для оптимизации стадии десорбции была проведена трёхкратная последовательная десорбция изопропанолом под действием ультразвука в течение 2 минут каждая. Установлено что в процессе десорбции наблюдается повышение количества ДОФ, причем для оксидированных образцов наблюдается скачок в среднем на 10% между первой и второй стадией, затем концентрация ДОФ практически не изменяется. У обработанного соляной кислотой, но не оксидированного образца скачок наблюдается между второй и третьей десорбцией. Поэтому с практической точки зрения удобнее использовать для концентрирования оксидированные образцы.

При сравнении различных способов пробоподготовки установлено, что стандартизированная методика определения ДОФ с абсорбционным концентрированием с использованием изопропанола дает явно заниженные результаты по сравнению с адсорбционным концентрированием: определенная концентрация в первом случае составляла 0,4 мг/м<sup>3</sup>, во втором – 1,2-1,6 мг/м<sup>3</sup>. Это может быть связано как с неполным улавливанием ДОФ из газового потока, так и внесением дополнительных погрешностей в анализ за счет упаривания экстракта.



## 124

**ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СЛЮНЕ  
ДЛЯ МОНИТОРИНГА ХРОНИЧЕСКОГО ГАСТРОДУОДЕНИТА  
МЕТОДОМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Платонов И.А., Павлова Л.В.

*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, г. Самара.  
[lora-pavlova@mail.ru](mailto:lora-pavlova@mail.ru)*

В последнее время в медицине наблюдается тенденция поиска способов не инвазивной диагностики различных заболеваний по маркерным соединениям. Это направление становится актуальным в связи с возможностью ранней диагностики заболеваний до появления деструктивных изменений в органах. В связи с этим разработка новых методик анализа, направленных на лабораторную клиническую диагностику заболеваний, является актуальной. Согласно литературным источникам [1], летучие жирные кислоты, такие как уксусная, пропионовая, бутановая, гексановая в определенных концентрациях являются маркерными соединениями раннего проявления гастродуоденита в организме. Они образуются в результате бактериального метаболизма неабсорбируемых сахаров и пищевых волокон.

Целью данной работы является разработка методики определения летучих жирных кислот в слюне методом газовой хроматографии.

При разработке методики определения летучих жирных кислот в слюне методом газовой хроматографии, учитывали несколько факторов:

- сложная матрица образцов - наличие в слюне белка муцина, который придает вязкую консистенцию и затрудняет извлечение компонентов;
- многокомпонентный состав образцов, содержащий аминокислоты, белки, сахара, антитела;
- анализ летучих жирных кислот может сопровождаться потерями при проведении пробоподготовки в связи с летучестью целевых аналитов;
- низкая концентрация аналита для диагностики заболевания: от 0.004 г/л.

Поэтому оценку различных способов пробоподготовки проводили на модельных растворах уксусной кислоты, как самого легколетучего целевого компонента, а затем опробовали на реальных образцах слюны людей с подтвержденным диагнозом гастродуоденит.

В данной работе были изучены следующие виды пробоподготовки:

1. Экстракция гексаном с дальнейшим газохроматографическим анализом.
2. Силилирование компонентов гексанового экстракта с дальнейшим

ГХ-МС анализом.

3. Метилирование компонентов гексанового экстракта с дальнейшим ГХ-МС анализом.

4. Прямой парофазный анализ модельных растворов методом газовой хроматографии.

5. Концентрирование уксусной кислоты на сорбенты из паровой фазы с дальнейшей термодесорбцией в испаритель газового хроматографа.

При экстракции гексаном из модельного раствора, уксусная кислота детектируется только при упаривании полученного экстракта до объема 0,5 мл. При этом наблюдается плохая воспроизводимость результатов анализа. Относительное среднеквадратичное отклонение достигает 0.2, что объясняется потерями аналита при выпаривании экстракта.

Установлено, что реакция метилирования при низком содержании жирных кислот не проходит. В данном случае необходим больший объем отбираемой пробы, чтобы увеличить концентрирование, но это малоприменимый вариант, учитывая специфику дальнейшего применения методики.

Реакция силилирования, т.е. перевод кислот в триметилсилильные производные, дает хорошие результаты определения целевых аналитов. Однако при таком виде дериватизации необходимо использовать для идентификации только масс-спектрометрический детектор, т.к. нет стандартов триметилсилильных производных жирных кислот.

Для устранения влияния сложной матрицы биожидкости, был изучен вариант с анализом слюны методом паровой фазы. При таком типе пробоподготовки образец биожидкости помещается в герметичный флакон и термостатируется при температуре 80°C в течение 30 минут. Далее отбирается 1 мл паровой фазы над образцом и вводится в прибор. Однако при проведении прямого парофазного анализа на модельных растворах с концентрацией уксусной кислоты на нижнем пределе требуемого диапазона, целевой аналит не детектируется в пробе. Поэтому было принято решение концентрировать аналит на сорбционных микротрубках, заполненных сорбентами Porapak N, MN-202 и Carborapak B. Выбор сорбентов обусловлен полярностью аналитов.

Объем паровой фазы, который необходимо сконцентрировать на сорбент, определяется объемом до проскока для конкретного аналита на конкретном сорбенте. Поскольку уксусная кислота не детектируется в полученной паровой фазе, поэтому объем до проскока невозможно определить. Концентрирование на сорбент и десорбцию с сорбента осуществляли с шагом в 10 мл паровой фазы. Установлено, что для концентрирования уксусной кислоты при ее содержании в анализируемом объекте на нижнем пределе диагностического диапазона на сорбентах Porapak N и MN -202 необходимо пропустить не менее 80 мл паровой

фазы. Воспроизводимость результатов при такой пробоподготовке составляет около 10%.

При изучении концентрирования уксусной кислоты на сорбент Carborask В установлено, что данный сорбент не удерживает аналит, так как не происходит концентрирования при пропуске паровой фазы в объемах от 10 до 100 мл.

При анализе реальных проб слюны людей с диагностированным заболеванием гастродуоденит методом парофазного анализа с твердофазной микроэкстракцией обнаружены уксусная кислота и гексановая кислота.

Исходя из полученных данных по оценке различных видов пробоподготовки образцов слюны, установлено, что оптимальным методом анализа является сочетание ПФА и ТФМЭ на соответствующие сорбенты. Такой метод нивелирует влияние сложной матрицы биологических образцов, а также чувствителен для диагностических концентраций [1] летучих жирных кислот.

### Список литературы

1. Пат. 2463961 Российская Федерация МПК А61В 10/00 (2006.01) G01N 33/48 (2006.01) Способ диагностики дисфункции билиарного тракта у детей / Акайзин Э.С., Шлыкова О.П., Краснова Е.Е. и др.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Ивановская государственная медицинская академия Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию". – Опубл. 20.10.2012 Бюл. № 29.

## 125

### ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ АНАЛИЗА

Подолова Е.А.<sup>1</sup>, Рудаков О.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Электростальский институт (филиал Московского политехнического университета (МАМИ)), г. Электросталь, [podolina70@mail.ru](mailto:podolina70@mail.ru)

<sup>2</sup>Государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Известно большое количество органических соединений обладающих антиоксидантной способностью и используемые как консерванты различных продуктов. Среди этих соединений можно выделить фенольный антиоксидант (ионол) – 2,6-дитретбутил-4-метилфенол, который обладает практически универсальными антиоксидантными свойствами и поэтому его используют как в пищевой, фармацевтической и химической промышленности.

Количество антиоксидантной добавки в различных продуктах строго нормируется, однако при изменении условий хранения и эксплуатации возможна деструкция ионола и образование токсичных фенолов.

Для мониторинга и контроля ионола и продуктов его деструкции в различных объектах применяют гибридные методы анализа, например, экстракционно-хроматографический.

Разработанные методики определения ионола в различных маслах (растительном или трансформаторном) и в лекарственных препаратах (перцовый пластырь, масляный препарат синестрола) включает стадию выделения фенолов экстракционной системой – ИПС – водно-солевой раствор и последующее определение методом ВЭЖХ: сорбент Диасорб 130 С16Т, ПФ ацетонитрил – вода.

В полимерные материалы бытового и промышленного назначения, помимо ионола, в качестве антиоксидантной добавки применяют о-алкилфенолы (о-крезол, о-третбутилфенол). Из полимерных материалов фенолы предложено извлекать бинарной смесью ацетонитрил – вода. Условия хроматографического определения: сорбент Nucleosil 100-C18, ПФ ацетонитрил – вода.

Разработанные методики экстракционно-хроматографического определения фенольных антиоксидантов характеризуются: низкими пределами обнаружения: фенол – 0,5 ПДК, крезолы 0,15 ПДК, селективностью, суммарная ошибка определения не превышает 10 %.

## 126

### **ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ**

Полунина И.А., Полунин К.Е., Ларин А.В.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина  
РАН, Москва, E-mail: larin@phycr.ac.ru*

Широкий ассортимент коммерческих продуктов, выпускаемых на основе природных полифенолов – фармацевтических, косметических, пищевых, конструкционных и других материалов – требует разработки простых, доступных и эффективных методов разделения смесей полифенолов, идентификации и количественного определения целевых соединений в сложных для анализа природных объектах. Одним из таких методов является хроматография. Протокол получения полифенолов из водно-органических экстрактов обязательно включает стадию их препаративного выделения и очистки адсорбционными методами, в том числе, методами тонкослойной и жидкостной хроматографии. Для оптимизации процессов разделения, выделения и концентрирования

целевых компонентов необходимо знание кинетических и равновесных параметров, характеризующих процессы распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами. Метод ТСХ позволяет при небольших затратах времени и реактивов быстро и эффективно проводить разделение сложных смесей на аналитическом и препаративном уровне. Интенсификация процесса разделения полифенолов возможна с использованием производительных методов радиальной хроматографии – центрифужной ПТСХ с применением хроматотрона.

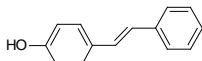
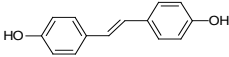
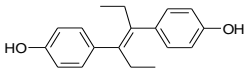
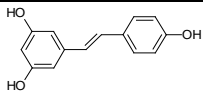
Адекватная математическая модель позволяет отказаться от проведения дорогостоящих и трудоемких экспериментов с микроколичествами малодоступных полифенолов. Моделирование множества вариантов выбора растворителей, параметров хроматографической системы осуществляется значительно быстрее, чем проведение натурального эксперимента. В связи с этим математическое описание и моделирование процессов, разделения и детектирования компонентов смесей является актуальной технологической и фундаментальной проблемой. В данной работе на примере смесей гидроксистильбенов математическое моделирование позволило рассчитать оптимальные условия разделения методом ПТСХ на хроматотроне.

Процессы движения веществ в хроматографических системах описывает теория неравновесной динамики адсорбции, или адсорбционной хроматографии, на основе решения уравнения материального баланса для соответствующих изотерм адсорбции. Динамика процесса разделения смесей исследовалась путем выявления закономерностей движения концентрационных и адсорбционных фронтов веществ, адсорбирующихся из потока подвижной фазы, которая протекает через неподвижный слой адсорбирующего материала. Основными факторами, влияющими на разделение веществ в препаративной жидкостной хроматографии, являются химический состав и структура адсорбента, размер его частиц, геометрия пластинки с адсорбентом, а также состав, температура и скорость подачи растворителя, характер его взаимодействия с компонентами разделяемой смеси, количество этой смеси и способ ее ввода. Эти параметры определяют селективность, разрешающую способность и скорость разделения в хроматографических системах. Теория движения элюатов в колонках относительно малой длины и с постоянным ее сечением в настоящее время разработана достаточно надежно, однако в условиях радиальной хроматографии развитие профиля проявительных кривых более сложное, т.к. оно сопровождается расширением сечения слоя адсорбента и, одновременно, изменением скорости движения подвижной фазы. Модель слоя равновесной адсорбции, предложенная в [1], позволяет получать математические выражения для выходных проявительных кривых в различных вариантах хроматографии в

широком интервале изменения концентрации и длины слоя адсорбента, включая относительно малые длины слоев адсорбента.

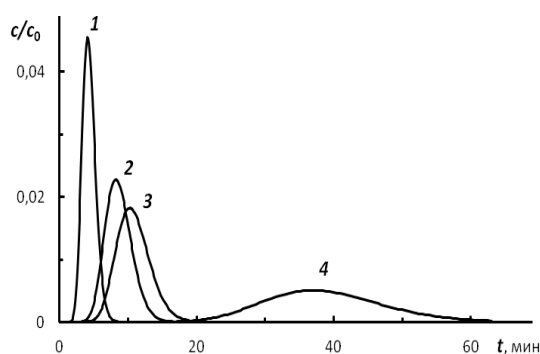
Объектами исследования служили химически чистые гидроксипроизводные *транс*-стильбена, приведенные в таблице. В качестве компонентов подвижной фазы использовали *n*-гексан и этилацетат. Моделирование процесса препаративного разделения смесей синтетических стильбеноидов методом центрифужной ПТСХ проводили для хроматотрона Harrison Research 8924 с адсорбентом Silica gel 60 PF<sub>254</sub>, нанесенным на стеклянную пластинку, закрепленную на центрифуге.

**Таблица.** Значения удельных удерживаемых объемов ( $V_{rm}$ ) *транс*-гидрокси-стильбенов при разном содержании этилацетата ( $X_m$  – мольная доля) в *n*-гексане

| Вещество   | Структурная формула   | $V_{rm}$ , мкл/мг |             |
|--|---|-------------------|-------------|
|  |   | $X_m = 0.35$      | $X_m = 0.5$ |
| 4'-гидроксистильбен  |    | 1.6               | 0.8         |
| 4,4'-дигидроксистильбен  |    | 3.2               | 1.6         |
| $\alpha, \alpha'$ -диэтил-4,4'-дигидроксистильбен (диэтилстильбэстрол) |  | 4.0               | 1.9         |
| 3,5,4'-тригидроксистильбен (резвератрол)                               |  | 14.4              | 4.6         |

Численное моделирование для смесей гидроксистильбенов проведено с использованием значений их удельных удерживаемых объемов ( $V_{rm}$ ), которые экспериментально определяли методом нормально-фазовой ВЭЖХ на силикагеле Силасорб-600 с элюентом *n*-гексан – этилацетат (1:1) в изократическом режиме элюирования. Поскольку величины констант Генри значительным образом изменяются в зависимости от мольной доли  $X_m$  полярного растворителя в жидкой фазе, в таблице приведены значения  $V_{rm}$ , измеренные при двух значениях мольной доли этилацетата в *n*-гексане.

На рисунке представлены результаты моделирования процесса разделения смеси гидроксистильбенов, выполненного при значениях  $X_m = 0.35$  (мольная доля этилацетата в подвижной фазе) и  $n = 20$  (эффективность слоя адсорбента). Теоретически рассчитанные модельные хроматограммы удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами, полученными при разделении смесей стильбеноидов методом центрифужной ПТСХ и жидкостной колоночной хроматографии. Это свидетельствует о справедливости предложенной модели.



**Рис.** Модельные проявительные кривые *транс*-4'-гидроксистильбена (1), *транс*-4,4'-дигидроксистильбена (2), диэтилстильбэстрола (3) и резвератрола (4), рассчитанные для условий разделения на хроматофоне  $X_m = 0.35$ ,  $n = 20$ .

Таким образом, на основе уравнения, используемого в теории слоя равновесной адсорбции для описания выходной проявительной кривой на колонке малой длины, получено рациональное приближение для моделирования процессов разделения стильбеноидов в условиях нормально-фазовой ПТСХ на хроматофоне.

*Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ  
(гранты № 15-08-08006 и № 17-08-00315).*

#### **Список литературы**

1. Ларин А.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 236.

127

**ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПД-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ  
ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН NAFION И МФ-4СК, ОБРАБОТАННЫХ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ  
ВЛАЖНОСТИ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ  
С ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМ РАДИКАЛОМ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

<sup>1</sup>Рыжкова Е.А., <sup>1</sup>Паршина А.В., <sup>2</sup>Сафронова Е.Ю., <sup>2</sup>Караванова Ю.А.,  
<sup>1</sup>Бобрешова О.В.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва  
E-mail: ryshkova-helen@mail.ru

Практическое приложение электрохимических сенсоров связано с их преимуществами для использования во внелабораторных условиях. В частности, разработка методов экспресс-определения аминокислот в технологических растворах при их получении и очистке остается актуальной. При определении аминокислот важное значение имеет учет влияния кислотно-основных равновесий на заряд аналита и ионообменные процессы в мембране [1, 2]. Целью работы явилась разработка перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана [1]) для определения катионов аминокислот с протонноакцепторным радикалом при  $\text{pH} < 7$  с помощью гибридных перфторированных сульфокатионообменных мембран (Nafion и МФ-4СК), обработанных при различных условиях.

Объектами исследования были водные растворы  $\text{ArgHCl}$ ,  $\text{HisHCl}$  и  $\text{ArgHCl} + \text{HisHCl}$  с концентрациями компонентов от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $1.0 \cdot 10^{-1}$  М, в которых аминокислоты присутствуют преимущественно в форме однозарядных катионов ( $\text{ArgH}^+$ ,  $\text{HisH}^+$ ). Для организации ПД-сенсоров использовали мембраны Nafion и МФ-4СК: исходные образцы; образцы, содержащие наночастицы гидратированных оксидов  $\text{XO}_2$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Ce}$ ), полученные методами *in situ* и отливки; образцы, подвергшиеся обработке при различных температуре (от 90 до 140°C) и относительной влажности (RH от 60 до 100%); образцы, подвергшиеся механической деформации (80%) и термообработке (от 80 до 100°C); образцы, содержащие  $\text{ZrO}_2$ , подвергшиеся обработке при различных условиях или механической деформации.

Исследование мембран  $\text{Nafion} + \text{XO}_2$  (экструзия, *in situ*) показало, что наибольшая чувствительность ПД-сенсоров к ионам  $\text{ArgH}^+$  и  $\text{HisH}^+$  в растворах  $\text{ArgHCl}$  и  $\text{HisHCl}$  по сравнению с таковой к мешающим ионам  $\text{H}_3\text{O}^+$  достигается при введении в образцы наночастиц гидратированных  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , которые среди исследуемых оксидов имеют наиболее



выраженные основные свойства и наибольшую объемную долю в мембране. Это обусловлено увеличением селективности переноса катионов через такие мембраны за счет вытеснения «свободного» раствора объемными частицами допантов и электростатического притяжения дебаевских слоев вблизи стенок пор и поверхности оксидов, протонированных при  $\text{pH} < 7$ . В таких условиях поступление в поры мембраны катионов аминокислоты, способных взаимодействовать с фиксированными группами мембраны и допанта за счет присутствия в их структуре amino- и карбоксильных групп, исключает часть протонов из ионного обмена.

Наибольшая чувствительность ПД-сенсоров на основе МФ-4СК+МО<sub>2</sub>(отливка) к ионам аминокислот и наименьшая к ионам Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> также наблюдалась при использовании в качестве допантов ZrO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub> при их концентрации 1-3 мас. %. При этом возрастание чувствительности ПД-сенсоров к ионам Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> до значений, соизмеримых с исходным, при увеличении концентрации оксидов до 5-10 мас. % может быть обусловлено стерическими ограничениями перехода ионов аминокислоты в мембрану.

Возрастание коэффициентов чувствительности ПД-сенсоров на основе мембран МФ-4СК(отливка), обработанных при различных условиях, к ионам аминокислот, с увеличением влагосодержания мембран обусловлено увеличением количества органических ионов, поступающих в мембрану за счет снижения стерических препятствий.

Снижение влагосодержания мембран до 5.3-6 % приводит к снижению чувствительности ПД-сенсоров к ионам Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>, достигая минимума при использовании мембраны МФ-4СК(отливка), выдержанной в сухом состоянии при 80 °С, и мембраны МФ-4СК(отливка), выдержанной при 90 °С и RH=95. При этом для данных образцов наблюдается снижение проводимости ( $3.65 \cdot 10^{-3}$  и  $3.49 \cdot 10^{-3}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> соответственно [2]). Вероятно, взаимодействие объемных ионов аминокислоты с фиксированными сульфогруппами мембраны при малом объеме внутривязового пространства затрудняет сорбцию ионов Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> в поры и нивелирует их влияние на отклик ПД-сенсора. Дальнейшее снижение влагосодержания затрудняет переход органических катионов в фазу мембраны и чувствительность к ионам Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>, беспрепятственно проникающим в мембрану, возрастает. Последнее согласуется с резким (почти на 3 порядка) снижением диффузионной проницаемости для соответствующего образца (МФ-4СК(отливка), 90 °С, RH=60%,  $P = 0.0067 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с) относительно исходных значений ( $P = 5.62 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с) [2].

При исследовании мембран Nafion (экструзия) и Nafion+ZrO<sub>2</sub>(экструзия, *in situ*), обработанных при различных условиях, нивелирование мешающего влияния ионов Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> на отклик ПД-сенсора также наблюдается при влагосодержании мембран 5.2 % (для образца Nafion+1.9 мас.% ZrO<sub>2</sub>, деформация 80%, 80°С). Однако, в отличие от мембран МФ-4СК(отливка)

для образцов Nafion (экструзия) увеличение влагосодержания более 6.7 % в результате их модификации и обработки при различных условиях не приводит к возрастанию чувствительности ПД-сенсоров к катионам аминокислот и  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Это может быть обусловлено меньшим размером пор и более упорядоченной структурой материалов на основе мембран Nafion (экструзия), в результате чего рост концентрации ионов в мембране ограничен.

Низкие значения времени установления, дрейфа и относительного стандартного отклонения отклика ПД-сенсоров в исследуемых растворах при  $\text{pH} < 7$  позволяют полагать, что структура мембран после модификации и обработки сохраняет однородность.

Выбраны составы и условия подготовки мембран, обеспечивающие наилучшие характеристики перекрестно чувствительных ПД-сенсоров для определения катионов аминокислот с протоноакцепторным радикалом в индивидуальных и смешанных растворах.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
(проект № 15-13-10036).*

#### **Список литературы**

1. Паршина А.В., Денисова Т.С., Бобрешова О.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т.6, № 4. С. 329-350. (Petroleum Chemistry. 2016. V. 56, N. 11. P. 987–1005).
2. Safronova E., Safronov D., Lysova A., [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. V. 240. P. 1016-1023.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ  
ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В НА ПОВЕРХНОСТИ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТОГО МИКРОДИСПЕРСНОГО  
ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА**

Рычкова С.А.<sup>1</sup>, Ланин С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева*

<sup>2</sup>*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова  
E-mail: svetlanrychkov@yandex.ru*

На сегодняшний день одной из востребованных задач остается установление закономерностей сорбции полярных, и особенно ионогенных органических соединений сложного химического строения на тех или иных сорбентах. В частности, актуальной является проблема разделения и извлечения водорастворимых витаминов, которые относятся к различным классам химических соединений, что приводит к трудностям при разделении смесей витаминов методом ВЭЖХ и их количественном определении. Кроме того, в исследуемых образцах зачастую содержится большое количество сопутствующих веществ. По этой причине для устранения погрешностей определения необходимо проводить очистку и концентрирование витаминов. Решить данные проблемы можно путем подбора нового селективного сорбента, удовлетворяющего всем требованиям ВЭЖХ.

В последнее время большой интерес исследователей привлекают ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) и материалы на их основе. Это объясняется рядом физико-химических свойств УДА: механическая и химическая стабильность, устойчивость в широком диапазоне рН, отсутствие склонности к набуханию в органических растворителях. Кроме того, высокая удельная поверхность УДА и присутствие на его поверхности различных полярных функциональных групп делает его перспективным для использования в качестве адсорбента. В ВЭЖХ возможно использование сорбента на основе УДА – пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН), полученного путем спекания исходных наночастиц при высоких температурах и давлениях.

В данной работе методом динамической сорбции определена адсорбция водорастворимых витаминов группы В на ПМДН из водно-ацетонитрильных растворов. Изучено влияние состава подвижной фазы (от 30 об.% до 70 об.%  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), рН водно-ацетонитрильного раствора (рН=2.7-7), природы буфера, а также температуры колонки ( $T_c=45-65^\circ\text{C}$ ) на адсорбцию витаминов. Обнаружены нелинейные зависимости

удерживания сорбатов от мольной доли органического модификатора в подвижной фазе. Это свидетельствует об изменении вклада специфических и неспецифических взаимодействий в удерживание сорбатов на поверхности сорбента. Проанализировано влияние рН и температуры на сорбцию витаминов и подобраны условия разделения смеси водорастворимых витаминов в изократическом режиме на поверхности ПМДН. Проведено сорбционное концентрирование витаминов методом твердофазной экстракции с использованием ПМДН в качестве сорбента.

## 129

### К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СИЛЬНОФЛУКТУИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Сидоренко О.Е., Шестаков А.С.

*ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж,  
oleg1962@yandex.ru*

#### Введение

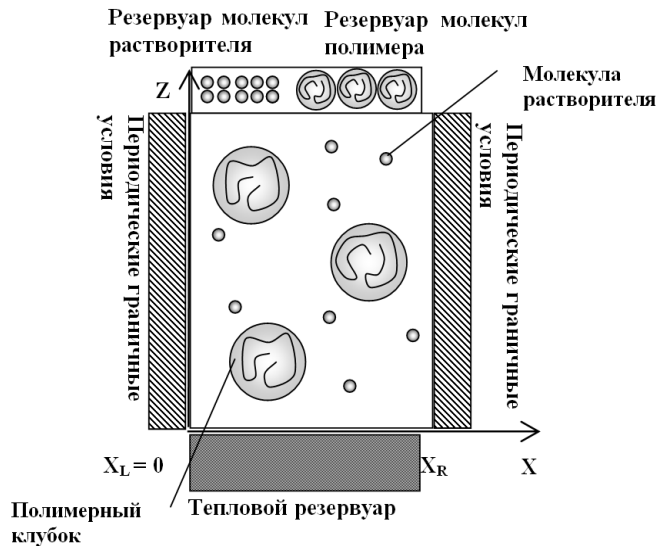
Значение квантово-химических методов исследования в самых различных областях химии и физики, связанных с расчетом оптимальной геометрии и электронной структуры молекул, исследованием путей элементарных реакций и зонной структуры твердых тел трудно переоценить. В настоящее время существует достаточно широкий набор хорошо протестированных (в том числе и бесплатных) квантово-химических пакетов, которые можно использовать для проведения расчетов. Следует отметить, что полимерные системы характеризуются не одним характерным пространственно-временным масштабом (как малые молекулы – микроскопическим), а спектром пространственно-временных масштабов: от микроскопического - до макроскопического. Поэтому при моделировании полимеров используется не один метод (например, квантово-химический) а набор методов, каждый из которых «работает» в пределах конкретного пространственно-временного масштаба. Такой подход к моделированию полимеров называется мультимасштабным моделированием (multi-scale simulation). Сотрудники университета г.Nagoya (Japan) разработали пакет ОСТА для мультимасштабного моделирования полимеров, который находится в свободном доступе [1].

В данной работе, с помощью численного варианта метода самосогласованного поля [2], реализованного в пакете ОСТА, мы изучаем зависимость размеров полимерных клубков от длины полимерной цепи

в «тета», «хорошем» и атермическом растворителях. Мы полагаем, что результаты, в определенной степени, позволят дать ответ на вопрос, поставленный в заглавии.

### Модель и метод

Для решения поставленной задачи мы использовали модельную систему, представленную на рис. 1. В данном случае ячейка моделирования находится не только в контакте с тепловым резервуаром, но и с внешним резервуаром низкомолекулярного компонента (растворителя) и полимера.



**Рис. 1.** Модельная система раствора низкомолекулярный компонент-полимер.

Моделируется разбавленный раствор (клубки не перекрываются). Для моделирования обоих компонентов используется канонический ансамбль.

Такой подход (с использованием большого канонического ансамбля по растворителю и полимеру) позволяет легко контролировать концентрацию полимера и растворителя в системе. На правую  $X_R = 350$  и  $X_L = 0$  левую границы ячейки моделирования наложены периодические граничные условия. Единица длины в модели есть длина статистического сегмента исследуемых полимерных цепей. Размер модельной системы по оси  $x$  определяется удвоенным числом сегментов для самой длинной цепи. Поскольку система изотропна, и концентрация сегментов пришитых цепей зависит только от расстояния до поверхности пришивки, то рассматривался одномерный случай. Характер взаимодействия полимер-растворитель задавался через параметр Флори – Хаггинса. В нашем случае  $\chi_{ps} = 0.5$  соответствует «тета», а  $\chi_{ps} = 0.2$  и  $\chi_{ps} = 0.0$  «хорошему» и атермическому растворителям.

### Результаты и обсуждения

Как видно из данных представленных на рис 2., для всех трёх рассчитанных случаев (для «тета», «хорошего» и атермического растворителей) значения радиусов инерции в логарифмических координатах неплохо описываются уравнения линейной регрессии. Зависимости такого вида свидетельствуют о самоподобных свойствах полимерных клубков.

По Де Жену [3], зависимость радиуса инерции полимерного клубка  $R_G$  от степени полимеризации  $N$  имеет вид

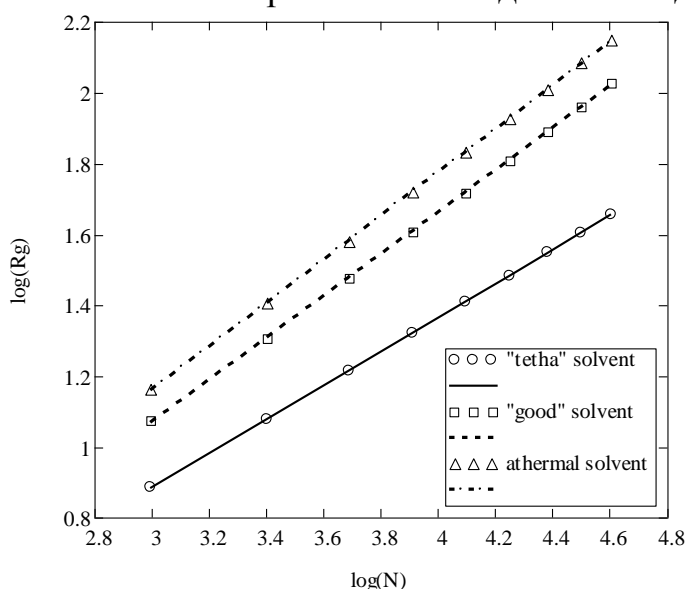
$$R_G = aN^\nu$$

здесь  $a$  - неуниверсальный размерный параметр,  $\nu$  - индекс Флори.

По значению индекса Флори, полимерные клубки в разбавленном растворе можно разделить на два класса универсальности:

- полимерные клубки в «тета» растворителе ( $\nu = 0.5$ )
- полимерные клубки в «хорошем» растворителе ( $\nu = 0.6$ ).

Известно, что метод самосогласованного поля представляет собой улучшенный вариант теории среднего поля и, следовательно, не учитывает влияние флуктуаций концентраций сегментов на свойства системы [4]. Следуя этим рассуждениям, можно ожидать, что теория самосогласованного поля будет неплохо описывать свойства системы в случае «тета» растворителя. А для «хорошего» и атермического растворителя (случая сильнофлуктуирующих полимерных клубков) согласия с экспериментом ожидать не следует.



**Рис. 2.** Зависимость радиуса инерции линейной макромолекулы от степени полимеризации в «тета» ( $\chi_{ps} = 0.5$ ), «хорошем» ( $\chi_{ps} = 0.2$ ) и атермическом растворителе ( $\chi_{ps} = 0.0$ ).

**Таблица.** Значения индекса Флори, рассчитанные по формуле Флори [3] и полученные в результате расчетов по методу самосогласованного поля (ОСТА [1]) (ССП).

|                           | Теоретические значения критического индекса Флори | Значения критического индекса Флори, полученные по методу ССП |
|---------------------------|---|---|
| «Тета» растворитель       | 0.5   | 0.480   |
| «Хороший» растворитель    | 0.6   | 0.591   |
| Атермический растворитель | 0.6   | 0.614   |

Тем не менее, по графикам на рис. 2 и данным представленным в таблице, можно заключить, что результаты расчетов критического индекса Флори по методу самосогласованного поля неплохо согласуются

с теорией не только для «тета», но также и для «хорошего» и атермического растворителей.

### Выводы

Результаты моделирования показывают хорошее согласие теории с результатами полученными по методу самосогласованного поля как для «тета», так и для «хорошего» и атермического растворителей (случай сильнофлуктуирующих клубков).

Для полуэмпирических и *ab initio* методов квантовой химии не существует прямой связи между уровнем строгости теории и хорошим согласием с экспериментом. В каждом случае (для каждого метода) границы применимости того или иного метода расчёта определяется только из сравнения результатов с экспериментом. Можно предположить, что для метода самосогласованного поля в полимерных системах возникает аналогичная ситуация.

### Список литературы

1. [www.octa.jp](http://www.octa.jp) (интернет ресурс).
2. Kawakatsu T. Statistical physics of polymers: an introduction/ Т. Kawakatsu. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2004. — pp. 216.
3. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. /П. Де Жен. — Москва: Мир, 1982. — 386 с.

## 130

### ДИНАМИЧЕСКОЕ СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЗОПОРИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ТИПА МСМ-41

Синяева Л.А.<sup>1</sup>, Карпов С.И.<sup>1</sup>, Беланова Н.А.<sup>1</sup>, Селеменев В.Ф.<sup>1</sup>, Roessner F.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж  
<sup>2</sup>Industrial Chemistry 2, Carl von Ossietzky University, Oldenburg, Germany  
 E-mail: liliya.sinyaevavsu@mail.ru

Сорбционно-хроматографическое разделение биологически активных веществ (БАВ) является весьма актуальным и может использоваться на стадиях извлечения, концентрирования, а также предшествовать определению целевых компонентов одним из физико-химических методов. Проведение фронтального хроматографирования позволяет оценить сорбционную емкость материалов по отношению к БАВ, а также добиться разделения целевых компонентов. Ввиду близости физико-химических свойств БАВ (фосфолипиды, токоферолы, флавоноиды) возникают проблемы, связанные с их определением в многокомпонентных системах, а также их разделением в наиболее выгодных технологических режимах.

Появление нового класса наноструктурированных мезопористых материалов типа МСМ-41, а также направленный синтез сорбентов с большими значениями удельной площади поверхности, объема и диаметра пор указывает на возможность достижения большей эффективности хроматографических процессов при одновременном увеличении сорбционной емкости материалов. Однако новизна мезоструктурированных кремнеземов требует более детального изучения влияния равновесных и кинетических параметров на режим динамики сорбции БАВ. В частности, актуальным является изучение возможностей управления процессами хроматографического выделения, разделения и концентрирования БАВ (фосфолипиды, токоферолы, флавоноиды) наноструктурированными мезопористыми материалами типа МСМ-41 с использованием математических моделей динамики сорбции при вкладе внешне- и внутридиффузионного лимитирования процесса с учетом нелинейности изотерм сорбции.

Целью настоящей работы являлось сорбционное извлечение, разделение и концентрирование БАВ мезопористыми материалами типа МСМ-41 и композитами на его основе.

При сорбции БАВ наноструктурированными мезопористыми материалами типа МСМ-41 необходимо учитывать особенности структуры, поверхностную плотность силанольных групп, а также способность адсорбировать молекулы растворителя. Оценка влияния равновесного и кинетического факторов на режим динамики сорбции позволяет демонстрировать зависимость размывания сорбционного фронта при варьировании природы сорбентов, состава растворителя и прогнозировать изменение сорбционной способности мезопористых материалов типа МСМ-41. Использование наноструктурированного кремнийсодержащего материала МСМ-41 и его синтезированных аналогов (ММС-1, ММС-1) позволяет достигать снижения времени сорбции за счет быстрой кинетики процесса.

При выборе условий процессов сорбционного извлечения, концентрирования и хроматографического разделения предполагается оптимизация параметров, влияющих на эффективность сорбции: поверхностные и объемные свойства сорбента, объем заполнения колонки сорбентом, скорость пропускания раствора. Сравнение сорбционных систем в динамических условиях предполагает выбор критериев, характеризующих эффективность таких систем: коэффициент концентрирования ( $K_{конц}$ ), степень извлечения ( $R$ , %), динамическая емкость «до проскока» ( $E$ ), доля емкости сорбента израсходованная «до проскока» ( $\alpha$ ), эффективность концентрирования ( $CE$ ).

Величина  $CE$ , как критерия оптимальности, связана со скоростью потока  $\nu$ , коэффициентом распределения  $K_d$ , и эффективностью концентрирования и определяется по уравнению (1):

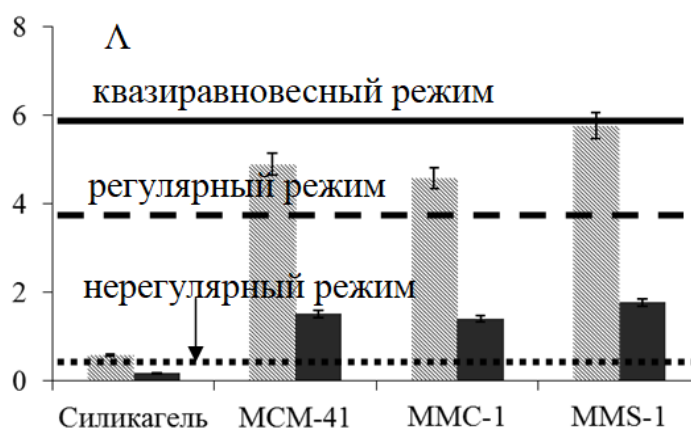


$$CE = \frac{T_{onm} K_d}{X_{onm} t_0}. \quad (1)$$

Оптимизацию сорбционного извлечения и концентрирования БАВ наноструктурированными мезопористыми материалами типа МСМ-41 проводили с использованием диффузионных и адсорбционных моделей. Такой подход позволяет сократить объем экспериментальных исследований при выборе эффективных сорбентов для сорбционного концентрирования, а также хроматографического разделения близких по природе веществ. Модель смешанно-диффузионной динамики сорбции на основе асимптотических уравнений, учитывающих вклад внешне- и внутри-диффузионного лимитирования и позволяющей решить обратную задачу динамики сорбции для установления ранее не определенных кинетических и динамических параметров сорбции фосфолипидов наноструктурированными материалами типа МСМ-41.

**Таблица 1.** Параметры сорбционного концентрирования фосфатидилхолина на кремнийсодержащих мезопористых материалах

| Сорбент    | $K_{конц}$ | $R, \%$ | $CE, мин^{-1}$ | $E \times 10^4, моль/г$ | $\alpha$ |
|------------|------------|---------|----------------|-------------------------|----------|
| Силикагель | 4.0        | 30      | 0.06           | 1.5                     | 0.35     |
| МСМ-41     | 30.0       | 85      | 0.20           | 3.7                     | 0.75     |
| ММС-1      | 20.0       | 95      | 0.20           | 2.5                     | 0.85     |
| ММС-1      | 17.5       | 75      | 0.13           | 3.9                     | 0.80     |



**Рис. 1.** Критерий регулярности ( $\Lambda$ ) процесса сорбции фосфатидилхолина на кремнийсодержащих материалах

(штриховая заливка –  $c_L/c_0 \leq \frac{\eta}{1+\eta}$ , сплошная заливка –  $c_L/c_0 \geq \frac{\eta}{1+\eta}$ )

Рассмотрение кинетики и динамики сорбции БАВ наноструктурированными материалами типа МСМ-41 указывает на то, что необходимо учитывать смешанно-диффузионный характер сорбции. При этом в качестве критерия регулярности динамического режима сорбции при смешанно-диффузионной кинетике и линейной или выпуклой изотерме сорбции может служить параметр  $\Lambda$ , рассчитываемый с учетом

критерия Био, учитывающего вклад внешне- и внутри-диффузионной составляющей кинетики сорбции веществ. Наноструктурированность материалов типа МСМ-41 приводит к реализации сорбции в *регулярном* и *квазиравновесном* режимах при снижении кинетических ограничений массопереноса вещества (рис. 1).

Использование упорядоченных материалов типа МСМ-41 и его аналогов (ММС-1, ММС-1) позволяет при больших сорбционных емкостях снижать вклад кинетических факторов, в том числе диффузионного сопротивления массопереносу сорбтива в системе мезопор. Благодаря высоким значениям сорбционной емкости значительно большей по сравнению с силикагелями, наноструктурированные мезопористые материалы позволяют достигать большей эффективности сорбционного процесса при выделении, концентрировании и разделении БАВ.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017-2019 годы. Проект № 4.6937.2017/8.9.*

### 131

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕВОМИЦЕТИНА В ПРОДУКТАХ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

Скрылева К.Г., Соболева И.Г.

*Лунецкий государственный технический университет, г. Лунецк,  
kristina-skryleva@rambler.ru, sobolevaig@mail.ru*

В настоящее время актуальными являются вопросы определения остаточного количества антибиотиков, в частности левомицетина, в пищевых продуктах животного происхождения. Необходимость контроля его содержания в продуктах питания связана с побочными действиями данного препарата, возникающими при длительном воздействии на человека. Существующие аттестованные методики обычно характеризуются длительной стадией пробоподготовки, включающей несколько этапов экстрагирования и концентрирования с использованием большого количества реактивов, что не всегда является экономически выгодным. Одно из развивающихся направлений в хроматографии - использование сорбентов для очистки и концентрирования определяемых соединений.

В данной работе проведено исследование по выбору сорбента и экстрагирующего раствора, подобраны условия определения левомицетина на жидкостном хроматографе LC-20 со спектрофотометрическим детектором и колонкой Диасфер-110-С16. В качестве экстрагента предложен этилацетат

с последующей сорбцией левомицетина на Диасорбе А. Степень извлечения в этих условиях составила более 93% из молочной продукции и более 89 % из мясной.

Определение левомицетина проводили методом обращено-фазовой ВЭЖХ в изократическом режиме при длине волны 278 нм. Подбор растворителей для подвижной фазы осуществлялся с учетом индекса полярности на основе треугольника Снайдера. В качестве оптимального элюента выбрана смесь вода (65%) – ацетонитрил (35%) с добавлением дециламина (0,3%) в качестве ион-парного агента. Учтено влияние на хроматографические характеристики объема инъекции, скорости потока и температуры колонки. Наибольшая эффективность анализа достигнута при режиме с температурой колонки 35°C, скоростью потока 0,2 мл/мин и объеме пробы 1 мкл. Полученные хроматограммы характеризуются узкими пиками с коэффициентами асимметрии  $A_s = 0,99 \div 1,22$ . Градуировочный график линейен в диапазоне концентраций 10-500 нг/мл, предел обнаружения 7,5 нг/мл. Проверка правильности определения левомицетина проведена методом «введено-найдено» и характеризуется хорошей воспроизводимостью.

## 132

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГХ-МС АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ РЕАКЦИЙ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛКАНОЛАМИДОВ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Столповская Н.В., Шихалиев Х.С., Зорина А.В., Фалалеев А.В.,  
Крысин М.Ю., Чуприн С.Ю.

*Воронежский государственный университет, г. Воронеж,  
E-mail: stolpovskaya@chem.vsu.ru*

Природные масла и их производные являются важным сырьем в химической промышленности, особое место в данном сегменте занимают подсолнечное и соевое масла, содержащие в своей структуре реакционноспособные кратные связи. Модификация кратных связей в гидроксильные группы позволяет получать полиолы на основе этих растительных масел [1]. Существует серия методов введения гидроксильных групп, в том числе реакции гидроксиформилирования, эпоксицирования с раскрытием оксиранового кольца [2], гидролиз [3], озонлиз [4]. Одним из перспективных методов дериватизации кратных oleохимических связей является эпоксицирование с последующим получением  $\alpha$ -гидроксиэфиров. Продукты, получаемые на основе эпоксицированных растительных масел и их эфиров, находят широкое

применение в качестве моющих средств, пищевых добавок, а также как стабилизаторы и пластификаторы поливинилхлорида и других полимерных материалов [5]. Кроме того, эпоксипроизводные жирных кислот и их эфиров являются перспективными биоразлагаемыми антиадгезионными агентами [6].

Ранее методом ГХ-МС-анализа [7] были изучены продукты окисления метиловых эфиров ненасыщенных жирных кислот растительных масел. Показано, что основными продуктами реакции эпоксицирования являются оксираны, гликоли и производные фурана.

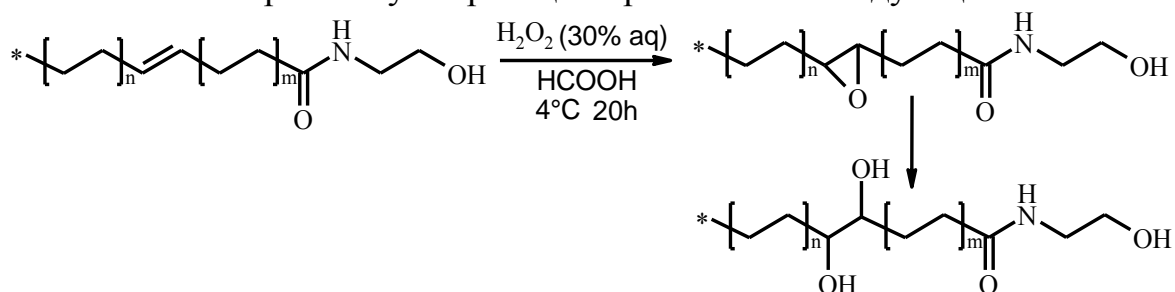
Целью данной работы было исследование реакций эпоксицирования алканоламидами ненасыщенных жирных кислот, в том числе с применением метода ГХ-МС-анализа.

Были исследованы возможности синтеза эпокси- и дигидроксипроизводных моноэтаноламидов ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла двумя различными способами:

1) Эпоксицирование моноэтаноламидов ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла надмуравьиной кислотой, генерируемой *in situ* при взаимодействии 30%-ного раствора перекиси водорода и муравьиной кислоты при низких температурах (от 4 до 18 °С).

2) Взаимодействие эпокси- и дигидроксипроизводных метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла с моноэтаноламином в различных условиях.

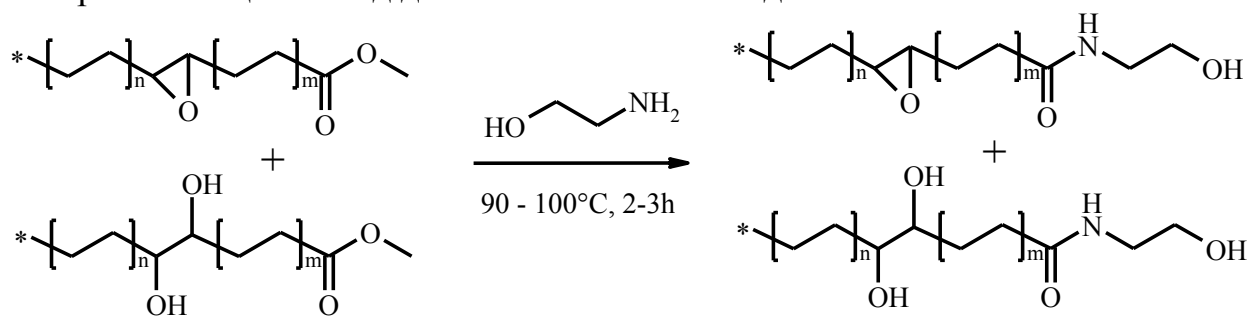
В первом случае реакция протекает по следующей схеме:



К смеси моноэтаноламидов жирных кислот подсолнечного масла и концентрированной муравьиной кислоты при перемешивании и охлаждении прикапывали 30%-ный раствор перекиси водорода. Затем реакционную смесь выдерживали при интенсивном перемешивании при комнатной температуре в течение 18 - 20 часов. Муравьиную кислоту удаляли на роторном испарителе. Далее продукт промывали 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем дважды горячей водой. Контроль за протеканием реакции осуществляли методом ГХ-МС анализа, а также по изменению значений йодного числа.

Во втором случае первая стадия процесса – эпоксицирование метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, вторая стадия – реакция амидирования эпоксидных производных. Необходимо отметить,

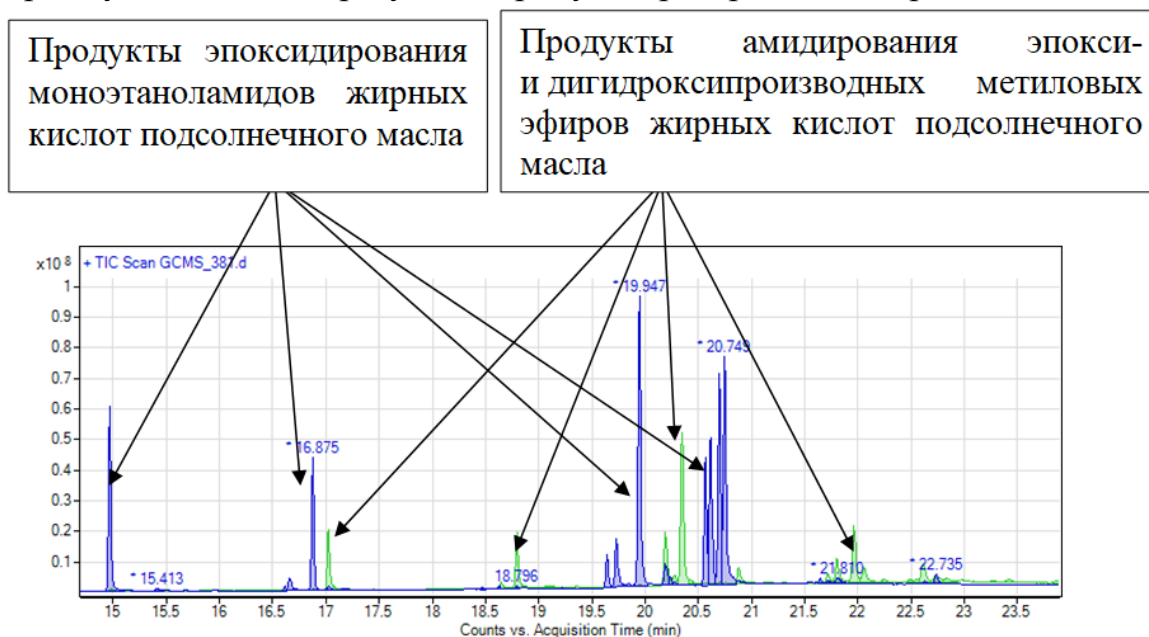
что при этом возможно протекание альтернативных процессов раскрытия оксиранового цикла под действием алканоламидов.



К эпоксирированным метиловым эфирам жирных кислот (МЭЖК) подсолнечного масла, нагретым до  $60^\circ\text{C}$ , добавляли метилата натрия в качестве катализатора и моноэтаноламин. Смесь нагревали до  $90 - 100^\circ\text{C}$  выдерживали при данной температуре и интенсивном перемешивании в вакууме водоструйного насоса в течение 2 - 3 часов.

Данные ГХ-МС-анализа эпоксирированных производных моноэтаноламидов ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла, полученных разными способами представлены на рисунке 1.

Таким образом, на основании данных ГХ-МС-анализа можно сделать вывод, для получения эпоксирированных производных моноэтаноламидов ненасыщенных жирных кислот подсолнечного масла необходимо на первой стадии получать соответствующий алканоламид, который в последующем можно вводить в реакцию окисления, так как в реакциях эпокси- и дигидроксипроизводных МЭЖК с моноэтаноламином преимущественно образуются продукты раскрытия оксиранового кольца.



**Рис. 1.** Интегрированная сканированная хроматограмма смеси эпокси- и дигидроксипроизводных моноэтаноламидов жирных кислот подсолнечного масла, полученных в разными способами.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.» (Соглашение № 14.577.21.0182, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57715X0182).*

### **Список литературы**

1. Arniza M. Z., [et al.] // JAOCS. 2015. V. 92. №. 2. pp. 243-255.
2. Dai H., [et al.] // JAOCS. 2009. V. 86. №. 3. pp. 261-267.
3. Guo Y., [et al.] // JAOCS. 2007. V. 84. №. 10. pp. 929-935.
4. Narine S. S., Yue J., Kong X. // JAOCS. 2007. V. 84. №. 2. pp. 173-179.
5. Gan L. H., Ooi K. S., Gan L. M., [et al.] // JAOCS. 1995. Vol. 72. No 4. pp. 439-442.
6. Salimon J., Saliha N., Yousif E. // J. of Saudi Chem. Soc. 2011. Vol. 15. pp. 195-201.
7. Леденева И.В. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 1. с. 280-287.

### **133**

## **СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ**

<sup>1</sup>Тутов Е.А., <sup>1,2</sup>Голощапов Д.Л., <sup>1</sup>Гребенкин С.Д., <sup>1</sup>Артамонова О.В.

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж

*E-mail: tutov\_ea@mail.ru*

Минеральные дисперсные композиты, используемые для создания конструкционных материалов, представляют собой сложные гетерофазные системы, структура и свойства которых зависят от концентрации компонентов, размеров и формы дисперсных частиц, расстояний между частицами, количества и распределения жидкой фазы, а также внешних воздействий. Широкое применение на практике гетерогенных материалов и их использование в различных конструкциях предъявляют высокие требования к их физико-химическим характеристикам.

Цементный бетон - это искусственный строительный материал, полученный в результате затвердевания растворной смеси, состоящей из вяжущего вещества (цемента), воды и заполнителя. В процессе твердения и формирования структуры цементного камня происходит химическое взаимодействие свободной воды с цементом, а также испарение влаги. Определение характеристик строительных материалов, влагосодержание

которых может претерпевать значительные изменения, требует проведения исследований влияния влажности на их параметры [1]. Важное место в ряду экспериментальных методов изучения взаимодействия воды с дисперсной матрицей занимают электрофизические методы, в том числе различные варианты диэлектрической спектроскопии [2, 3].

Применение органических поверхностно-активных веществ (ПАВ) является эффективным способом модифицирования цементных смесей, влияющим на гидрофильно-гидрофобные характеристики компонентов и межфазные взаимодействия. Несмотря на значительное количество исследований роли ПАВ в формировании структуры и свойств цементных систем твердения, задача поиска эффективных, технологичных, экономичных и экологически безопасных пластификаторов является актуальной.

Одним из перспективных путей решения этой фундаментальной задачи представляется использование обработки сухих цементных смесей в парах ограниченно-летучих четвертичных соединений аммония (алкамона, триамона). Четвертичные соли аммониевых оснований, являющиеся поверхностно-активными веществами катионного типа, достаточно широко используются в качестве смягчителя и антистатика в текстильном, трикотажном и деревообрабатывающем производстве. Применение триамона (химический состав выражается формулой  $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{CH}_3][\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$ ) для управления поверхностными свойствами цементных систем является новым.

В качестве объекта исследования был выбран портландцемент без добавок марки М500 Д0 (ГОСТ 31108-2003). Из цементного порошка при давлении 300 Бар прессовалась таблетка диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с оловянной фольгой в качестве верхнего и нижнего электродов. Электрофизические характеристики сформированных конденсаторных структур (емкость, сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь) измеряли в частотном диапазоне 12 Гц – 100 кГц с помощью *LCR*-метра (Goodwill-819), с усреднением по десяти измерениям. Исследуемый образец помещали в герметичную измерительную ячейку, для удаления паров воды из которой использовали осушитель с гранулированным мелкопористым силикагелем. Требуемые значения относительной влажности  $p/p_s$  воздуха в ячейке задавали с использованием насыщенных растворов солей. Время установления стационарных состояний в процессах адсорбции – десорбции паров воды цементом составляло 24 часа.

Измерения проведены на образцах с исходным цементом, а также с цементом, выдержанным 24 часа в насыщенных парах триамона (ТУ 6-14-1059-83). Триамон, в отличие от алкамона, обладает хорошей растворимостью в воде, давление его паров оценивают, как  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  Па. Все измерения проведены при температуре 295 К.

Как было показано ранее [4-6], зависимость электрической емкости конденсаторных структур с гидрофильными диэлектриками от относительной влажности определяется количеством сорбированной воды и характером ее распределения в диэлектрике, поэтому зависимость емкости от относительной влажности  $C(p/p_s)$  в этом случае имеет качественный вид изотермы адсорбции паров воды данным диэлектриком.

На низких частотах измерительного сигнала значительный вклад в величину электрической емкости дает перезарядка межфазных границ (эффект Максвелла – Вагнера), поэтому оценка значения эффективной диэлектрической проницаемости оказывается завышенной по сравнению с измерениями на высоких частотах.

На высокой частоте емкость определяется, в основном, количеством свободной воды в диэлектрике. Цемент, обработанный парами триамина, незначительно сорбирует пары воды при относительной влажности до 75 % (моно- и полимолекулярная адсорбция), после чего на кривой  $C(p/p_s)$  наблюдается существенный рост с выходом на насыщение при  $p/p_s \geq 85$  %. Это может свидетельствовать о капиллярном механизме конденсации водяного пара в порах с характерным диаметром  $\sim 10$  нм.

Обработка цемента в парах триамина приводит к существенному повышению его гидрофобности. Электрическая емкость незначительно повышается до  $p/p_s = 85$  %, оставаясь при стопроцентной влажности на порядок меньше, чем ее величина для необработанного цемента. Обнаруженный эффект может быть использован при промышленном изготовлении сухих строительных смесей.

Таким образом, измерение электрической емкости конденсаторных структур с диэлектриком на основе цемента в условиях контролируемой влажности может быть полезно для предварительного анализа эффективности модификаторов строительных смесей.

### Список литературы

1. Wu M., Johannesson B., Geiker M. // *Construction and Building Materials*. - 2014. - V. 66. - P. 621–633.
2. Cruz J.M., Fita I.C., Soriano L. [et al.] // *Cement and Concrete Research*. - 2013. - V. 50. - P. 51– 61.
3. Sánchez-Fajardo V.M., Torres M.E., Moreno A.J. // *Construction and Building Materials*. - 2014. - V. 53. - P. 225–234.
4. Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Кашкаров В.М. // *ЖПХ*. - 2000. - Т. 73, № 7. - С. 1071-1074.
5. Тутов Е.А. // *Научный вестник ВГАСУ. Сер. "Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения"*. - 2013. - Вып. № 7. - С. 73-87.
6. Goloshchapov D.L., Len'shin A.S., Tutov E.A., [et al.] *Sorption properties of composite materials based on calcium hydroxyapatite*. - Book chapter in: *Nanoscale-arranged systems for nanotechnology*. - Ed. K.L. Levine. - Nova Science Publishers, New York, 2015. – P.149-151.



## 134

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ДЛЯ АНАЛИЗА ПОПУТНО ДОБЫВАЕМЫХ ВОД ПЛАТФОРМЫ  
ПИЛЬТУН – АСТОХСКАЯ - А, О. САХАЛИН**

Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В.  
ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток  
*truhin.ivan.91@gmail.com*

Ионный состав попутно добываемой воды является одним из важных параметров, по которому осуществляется контроль процессов происходящих в нефтепромысловых системах. Кроме того, основным методом извлечения нефти в настоящее время является метод заводнения пласта, заключающийся в вытеснении нефти закачиваемой водой. В роли закачиваемой воды, как правило, используются прошедшие отделение от нефти пластовые воды, смешиваемые с водой, находящейся в ближайшей доступности от месторождения, в частности, с морской. При смешивании вод отличающихся по химическому составу часто происходит выпадение труднорастворимых солей – сульфатов и карбонатов. На основе информации о химическом составе вод, производится прогнозирование процессов коррозии и солеотложения в трубопроводах, насосах и другом нефтепромысловом оборудовании, кроме того, данная информация позволяет оценить текущее состояние оборудования и своевременно принять меры по очистке либо замене конкретных технологических узлов.

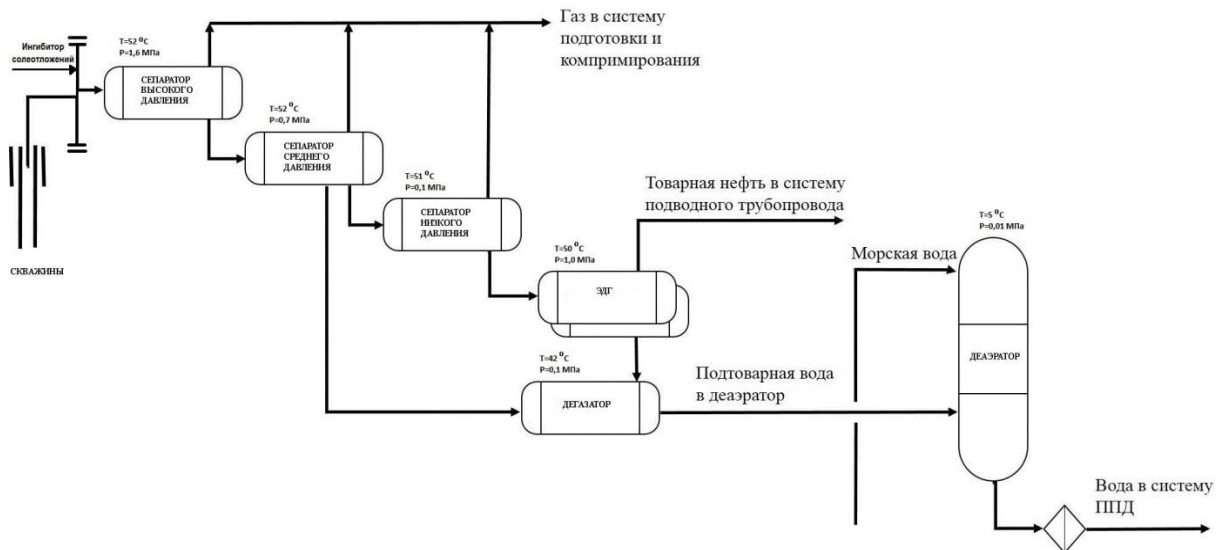
Целью настоящей работы является определение анионного состава попутно добываемой и морской воды платформы ПА-А Пильтун – Астохского нефтегазового месторождения методом ионообменной ВЭЖХ.

Отбор проб был произведен из различных участков систем добычи и очистки нефти платформы Пильтун-Астохская-А (ПА-А) расположенной в районе Пильтун-Астохского нефтегазового месторождения на северо-восточном участке шельфа о. Сахалин в 16 км от береговой линии (рис. 1).

Общая схема подготовки нефти на морской платформе ПА-А представлена на рис. 1. Продукция добывающих скважин поступает в двухфазный сепаратор высокого давления, предназначенный для отделения основного количества газа. Далее поток подается в трехфазный сепаратор среднего давления, откуда пластовая вода поступает в дегазатор для последующей закачки в нагнетательные скважины системы ППД; газ – в систему подготовки и компримирования, нефть – в сепаратор низкого давления, а затем в два электродегидратора (ЭДГ), установленные параллельно. Вода, отделенная в ЭДГ, также поступает в дегазатор. Из дегазатора вода подается в деаэрационную

колонну, где смешивается с деаэрированной морской водой и, проходя через фильтр, закачивается в нагнетательные скважины системы ППД.

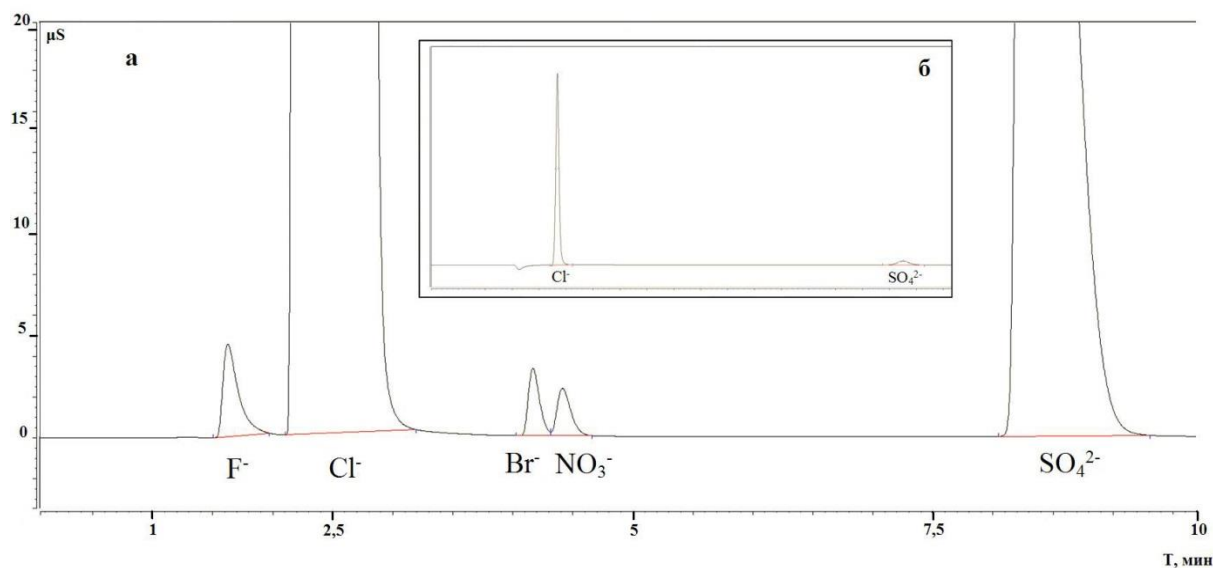
Образцы воды были отобраны из 5 скважин, двух ступеней ЭДГ, дегазатора, деаэрата, насоса морской воды и системы ППД (рис. 1).



**Рис. 1.** Технологическая схема подготовки нефти на платформе ПА-А

Концентрацию неорганических анионов в образцах воды определяли методом ионной ВЭЖХ. Анализ выполняли на жидкостном хроматографе DIONEX ICS-5000. Разделение проводили на колонке DIONEX OmniPac PAX-100 с предколонкой OmniPac PAX-100, элюент 3,1 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 3,9 мМ  $\text{NaHCO}_3$  - ацетонитрил 95:5, скорость потока элюента 1 мл/мин. Детектирование кондуктометрическое с супрессором Dionex ASRS-300 4 мм, регенерация супрессора от внешнего источника деионизированной воды. Объем петли инжектора 25 мкл. При необходимости образцы разбавляли деионизированной водой. Образцы воды фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Количественный анализ проводили по методу внешнего стандарта. Расчеты проводились в программе Microsoft Office Excel.

Метод ионной ВЭЖХ применяется в анализе высокосолёных вод, так как позволяет работать в широком диапазоне концентраций, отличающихся на порядки, поэтому возникает необходимость в подборе оптимальных условий разбавления. На рис. 2 представлены типичные хроматограммы образца пластовой воды разбавленной в 10 и в 1000 раз, на которых наблюдается пять сигналов различной интенсивности (рис. 2а), однако для количественного определения пригодны только пики соответствующие фторидам, бромидам и нитратам. Для оценки содержания хлоридов и сульфатов образцы необходимо разбавлять в 1000 раз (рис.2б).



**Рис. 2.** Хроматограмма образца попутно-добываемой воды из системы ППД платформы ПА-А

Пластовые воды платформы ПА-А, в целом имеют типичный состав для вод нефтяных месторождений [1]. Основными растворенными компонентами солевой матрицы являются хлорид-ионы (12900 – 21200 мг/л). Важным показателем, существенно влияющим на возможное осадкообразование в системе, является содержание сульфат-ионов. Для разных скважин оно варьировало в значительных пределах – от 200 до 1900 мг/л. Стоит отметить, что наиболее высокой концентрацией сульфат-ионов обладает морская вода, что при смешивании с пластовой водой в процессе заводнения пласта способно спровоцировать осаждение сульфатов. Содержание бромидов в исследованных образцах попутно добываемых вод составляет 43,8 – 69,3 мг/л, что сопоставимо с их концентрацией в морской воде (67 мг/л). Нитраты были обнаружены только в системе поддержания пластового давления (6,8 мг/л), что, вероятно, связано с добавлением нитрата кальция в качестве агента подавления микробиологической деятельности.

Таким образом, использование метода ионообменной ВЭЖХ с кондуктометрическим детектированием позволяет определять анионный состав попутно добываемых вод в рамках одного 10 - минутного анализа, при этом временной интервал между выходом анионов из ионообменной колонки позволяет проводить разделение компонентов с концентрациями отличающимися на порядки. Для большинства анионов количественное определение возможно при концентрации выше 0,1 - 0,2 мг/л.

### Список литературы

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство. - Владивосток: Дальнаука, 2011. 294 с.

## 135

## НОРМАЛЬНО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ВИТАМИНИЗИРОВАННЫХ ПИЩЕВЫХ СМЕСЯХ

Филимонов В.Н.

*Институт (филиал) РХТУ им.Д.И.Менделеева, г. Новомосковск,  
[vladfilimonov@rambler.ru](mailto:vladfilimonov@rambler.ru)*

Применение нормально-фазовой ВЭЖХ (НФ ВЭЖХ) в сочетании с экстракционными способами пробоподготовки открывает широкие перспективы для анализа жирорастворимых витаминов (ЖРВ) в витаминосодержащих пищевых смесях (детские каши), выпускаемых отечественной промышленностью.

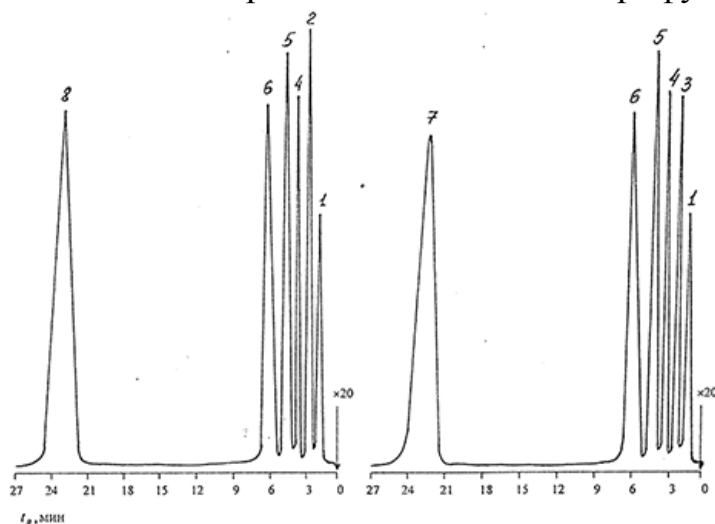
Исследования проводились на жидкостном хроматографе с фиксированной длиной волны 254 нм. Трехкомпонентный элюент, на основе н-гексана, готовили с добавками полярных растворителей н-бутанола и 1,2-дихлорэтана. Поиск оптимального состава подвижной фазы, обеспечивающей эффективное разрешение с  $R_s \geq 1$  хроматографических пиков ЖРВ при коэффициентах емкости, отвечающих диапазону рекомендуемых значений ( $0,5 \leq k \leq 20$ ), осуществляли с помощью симплекс-решетчатого планирования эксперимента {3,3}, реализованного в виде программного пакета, в среде математического процессора «Mathcad 8.01». Изократическое элюирование подвижной фазой (н-гексан-н-бутанол-1,2-дихлорэтан), через стальную колонку (100x5,4 мм), заполненную гидроксилитированным силикагелем Silasorb-600 ( $550 \pm 100$  м /г; дисперсность частиц 5 мкм), осуществляли с объемной скоростью  $2,25 \pm 0,02$  см<sup>3</sup>/мин. Объем инжестируемой пробы - 10 мкл. Модельные смеси витаминов готовили из их н-гексановых растворов, мг/мл: 0,70 (А-ацетат); 8,00 (Е-ацетат); 1,73 (D<sub>2</sub>). Оптимальная хроматографическая система обеспечивает (рис.1) эффективное разделение смеси ЖРВ.

Пробоподготовка образцов пищевых смесей для детского питания сводилась: к удалению водорастворимых примесей образца горячей водой; экстракционному извлечению н-гексаном аналитов из гетерогенной системы; отделению экстракта для хроматографического исследования.

Для извлечения витаминов из проб опробовали два приема экстрагирования: под действием механических (на электронном механическом встряхивателе ТНУС-2 с частотой колебаний 6Гц в течение 5 -60 мин) и ультразвуковых(УЗ) колебаний.

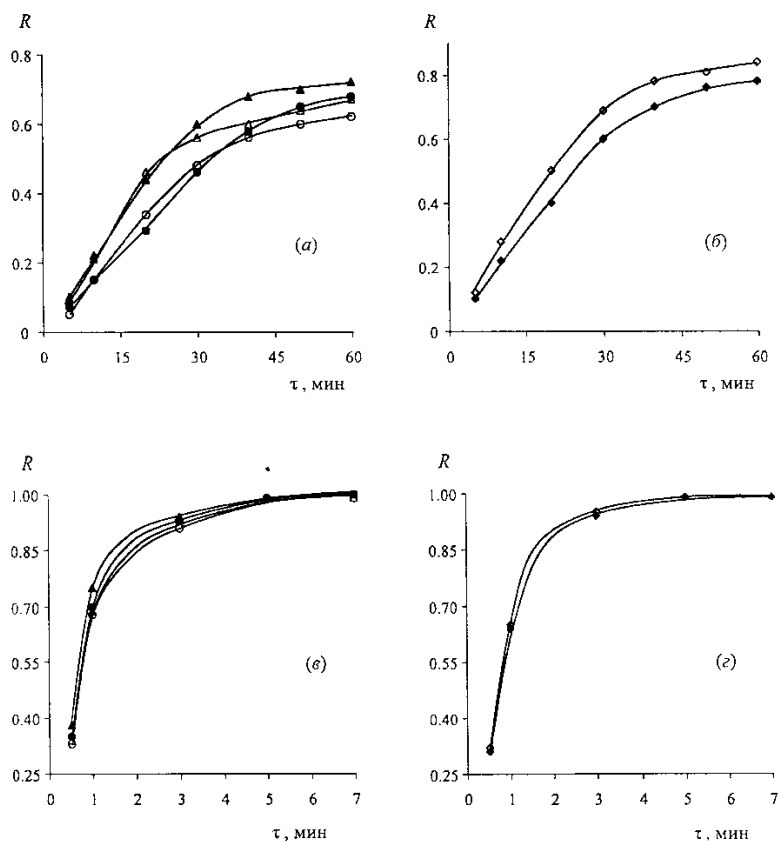
Сравнительный анализ (рис.2) показывает, что применение УЗ-экстрагирования позволяет сократить время, затрачиваемое на пробоподготовку с 45-50 мин до 5-6 мин, при достигаемой степени

извлечения (R) аналитов не менее 95-97%. Повышение эффективности отделения экстракта достигалось центрифугированием.



**Рис. 1.** Хроматограммы модельных смесей ЖРВ (содержание витамина в пробе, мкг):

- 1 -  $\beta$ -каротин (2,5),
- 2 - ретинилпальмитат (3,5),
- 3 - токоферол (40),
- 4 - токоферилацетат (40),
- 5 - ретинилацетат (2,5),
- 6 - менадион (0,4),
- 7 - холекальциферол (5,0),
- 8 - эргокальциферол (5,0).



**Рис. 2.** Кинетические кривые экстракционного извлечения н-гексаном А-пальмитата ( $\bullet, \circ, \blacklozenge$ ) и Е- ацетата ( $\blacktriangle, \Delta, \diamond$ ), под воздействием механических (а, б) и ультразвуковых (в, г) колебаний из образцов каш: (а, в) № 1 ( $\blacktriangle, \bullet$ ) и № 2 ( $\Delta, \circ$ ); (б, г) № 3 ( $\diamond, \blacklozenge$ )

Идентификацию хроматографических пиков проводили по временам удерживания сорбатов. Из витаминов групп А и Е в кашах обнаружены (таблица) ретинилацетат (А-пальмитат) и токоферилацетат (Е-ацетат). Количественное определение витаминов проводили методом абсолютной градуировки, для построения которой применяли н-гексановые растворы ЖРВ фармакопейной чистоты.

Разработанные методики характеризуются высокой экспрессностью (время проведения полного анализа не более 25-60 мин, в зависимости

от объекта анализа) и улучшенными метрологическими показателями (относительное стандартное отклонение не более 0,05). Это указывает на возможность применения подобных методик для сертификации и проведения аттестационных тестов, подтверждающих показатели качества витаминизированных продуктов питания.

**Таблица.** Результаты определения ЖРВ в кашах

| Витамин                                       | Содержание витамина, мг/100г |                | S <sub>r</sub> |
|---|------------------------------|----------------|----------------|
|   | заявлено                     | найдено        |                |
| Образец №1 (гречневая каша с молоком «Винни») |                              |                |                |
| А-пальмитат                                   | 0,330                        | 0,316 ± 0,017  | 0,042          |
| Е-ацетат                                      | 2,70                         | 2,59 ± 0,12    | 0,038          |
| Образец №2 (рисовая каша «Винни»)             |                              |                |                |
| А-пальмитат                                   | 0,330                        | 0,315 ± 0,017  | 0,042          |
| Е-ацетат                                      | 2,70                         | 2,58 ± 0,011   | 0,035          |
| А-пальмитат                                   | 0,690                        | 0,656 ± 0,0260 | 0,032          |
| Е-ацетат                                      | 8,00                         | 7,61 ± 0,29    | 0,031          |

### 136

## НЕСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СИЛИКАГЕЛИ - КАК НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ОФ ВЭЖХ СИСТЕМАХ

Филимонов В.Н., Денисова Л.В.\*

*Институт (филиал) РХТУ им.Д.И.Менделеева, г. Новомосковск,  
vladfilimonov@rambler.ru*

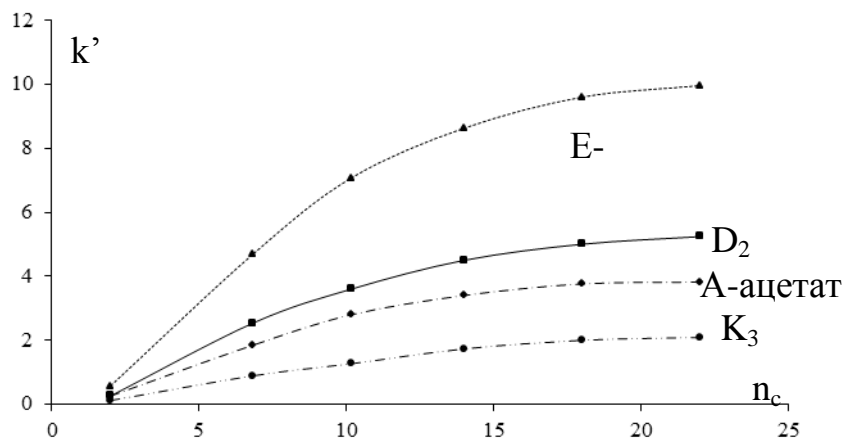
*\*Технологический университет им. В.Г.Шухова, г. Белгород,  
loveden13@mail.ru*

Эффективное разделение смеси, содержащей полный набор жирорастворимых витаминов (ЖРВ), в условиях нормально-фазовой ВЭЖХ требует либо градиентного элюирования, либо многоколочной техники хроматографирования в изократическом режиме. Перспективным является анализ ЖРВ в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ.

Цель настоящей работы – исследование хроматографического поведения синтетических жирорастворимых витаминов А-ацетат, К<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>, Е-ацетат на неспецифических сорбентах в условиях ОФ ВЭЖХ.

Работу выполняли на жидкостных хроматографах «Милихром-4» и «Цвет» с УФ-детектором ( $\lambda=254$  нм) в изократическом режиме элюирования. Водосодержащие бинарные подвижные фазы в качестве активного компонента содержали : ацетонитрил, 1,4-диоксан, изопропанол,

н-пропанол. Разделение проводили при комнатной температуре на стальных колонках, заполненных химически модифицированными кремнеземами привитыми неполярными функциональными группами: Silasorb-C<sub>2</sub>, Silasorb-C<sub>8</sub>, Silasorb-C<sub>16</sub>, Silasorb-C<sub>18</sub>, Silasorb-C<sub>22</sub>, зернением 7,5 мкм.



**Рисунок.** Зависимость удерживания витаминов от длины углеводородной цепи модифицированных кремнезёмов

Определяющую роль в переходе вещества из подвижной фазы в привитый слой играет стремление молекул подвижной фазы уменьшить гидрофобную поверхность, возникающую вокруг растворенного вещества и привитых цепей определенной длины. На рисунке представлена зависимость удерживания витаминов на модифицированных силикагелях от длины привитых цепей.

С ростом длины цепи привитого радикала удерживание витаминов увеличивается, что обусловлено уменьшением площади контакта молекул сорбата с подвижной фазой. Существует некая критическая длина цепи, после которой удерживание остается неизменным. Однако зависимости  $\lg(k')=f(n_c)$ , приближаясь к насыщению от C<sub>16</sub>, не достигают ее даже при C<sub>22</sub>. Видимо, молекулы витаминов, содержащие полярные заместители, не проникают полностью в привитый слой, а располагаются на границе раздела привитый слой – подвижная фаза, ориентируясь полярной группой в сторону подвижной фазы.

Исследования по оптимизации разрешающей способности хроматографической системы проводились с сорбентом Silasorb-C<sub>18</sub>, как наиболее распространенным и широко применяемым в ОФ ВЭЖХ.

Порядок элюирования витаминов  $K_3 < \text{A-ацетат} < D_2 < \text{E-ацетат}$  на Silasorb-C<sub>18</sub> всеми элюентами сохраняется постоянным и коррелируется с параметром гидрофобности и индексом связываемости молекул сорбатов. При увеличении элюирующей силы (S) органического модификатора в ряду ацетонитрил < 1,4-диоксан < изопропанол относительное удерживание молекул витаминов уменьшается, вероятно,

за счет увеличения взаимодействия полярного фрагмента молекулы с элюентом.

Добавки ацетонитрила ( $S=3,1$ ; диполь-дипольное взаимодействие) приводят к значительному удерживанию и размыванию профилей хроматографических пиков по сравнению с другими подвижными фазами: при  $R_s$  для всех пар сорбатов более 1.

В хроматографической системе с элюентами, содержащими диоксан ( $S=3,5$ ), преобладают диполь-дипольные и протоноакцепторные межмолекулярные взаимодействия. Вклад гидрофобных (неспецифических) сил, обуславливающих селективное разделение сорбатов на алкилсиликагеле, в интегральное удерживание уменьшается. Поэтому происходит уменьшение разрешающей способности хроматографической системы при резком снижении  $k'$  до оптимальных ( $0,5 \leq k' \leq 20$ ). Однако пик витамина Е-ацетат остается несимметричным ( $A_s \geq 2,0$ ).

Форма пика улучшается при увеличении доли взаимодействий сорбат-модификатор в объеме подвижной фазы. Это обеспечивается введением в состав элюента органического компонента с большей элюирующей силой и способного к новым видам межмолекулярных взаимодействий.

К таким модификаторам относятся алифатические спирты ( $S=4,2$ ), добавляющие, к ранее отмеченным, протоно-донорные взаимодействия. Разделение ЖРВ на колонке с Silasorb- $C_{18}$  водно-изопропанольными элюентами характеризуется снижением  $k'$  и  $A_s$  для всех витаминов до оптимальных значений при одновременном ухудшении разрешения. Замена изо-спирта на спирт нормальной структуры сопровождается незначительным изменением  $k'$  и  $A_s$  (в оптимальном диапазоне) при более высоких  $R_s$  для пар  $K_3/A$ ,  $A/D_2$ .

Таким образом, рассмотренные хроматографические системы на основе Silasorb- $C_{18}$  и бинарных водно-органических подвижных фаз эффективны для разрешения 2-3 компонентных смесей ЖРВ, но не обеспечивают эффективного разделения смесей с полным набором витаминов. Однако применение Silasorb- $C_{18}$  совместно с водно-ацетонитрильным элюентом приводит к увеличению  $R_s$ , а с водно-спиртовым – позволяет оптимизировать факторы емкости и критерии асимметрии пиков. Поэтому эффективного разделения смеси витаминов (А-ацетат, Е-ацетат,  $K_3$ ,  $D_2$ ) на Silasorb- $C_{18}$  следует ожидать при использовании элюента, обеспечивающего значительную роль диполь-дипольных сил, с сохранением протоно-донорных и акцепторных взаимодействий. В состав такого элюента должны входить вода, *n*-пропанол и ацетонитрил.



## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ E102, E122, E131 В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

Хальзова С.А., Кривоносова Д.А., Зяблов А.Н.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж  
*ahalzov@mail.ru*

Синтетические пищевые красители – окрашенные органические соединения, хорошо растворимые в воде, устойчивые к воздействию температур, изменению рН [1]. Синтетические красители используются в настоящее время чаще, чем натуральные красители, а область их применения чрезвычайно широка. Степень опасности пищевых добавок зависит от различных факторов и в первую очередь от концентрации. Именно поэтому предельно допустимая концентрация пищевых добавок жестко нормируется санитарными нормами. Рекомендуемые дозировки красителей в безалкогольные и алкогольные напитки: желтые и оранжевые красители – 0,015-0,030 мг/см<sup>3</sup>, синие и красные – 0,010-0,015 мг/см<sup>3</sup> [2].

Разработка оперативных способов определения красителей является актуальной задачей, для решения которой целесообразно использовать пьезоэлектрические сенсоры, характеризующиеся компактностью, селективностью, низкими пределами обнаружения и простотой эксплуатации, не требующие специальной подготовки аналитика [3].

**Целью работы** было создание на основе полиимидов полимеров с молекулярными отпечатками красителей, изучение свойств полимерных материалов и селективное определение синтетических красителей в безалкогольных напитках.

Объектом исследования выбраны безалкогольный негазированный напиток апельсиновый нектар «Любимый», «Фрутмотив» со вкусом вишни, морс «Северная ягода». Для получения полимеров с молекулярными отпечатками использовали полиимид АД-9103 ТУ-6-19-283-85 – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, синтезирован на ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. В работе использовали пьезоэлектрические сенсоры АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц. В качестве молекулы-шаблона использовали синтетические красители фирмы «Люмекс» (Россия) со степенью чистоты 85%: тартазин (E102), азорубин (E122), синий патентованный V (E131).

На первом этапе работы изучали свойства синтезированных полимеров с молекулярными отпечатками красителей: сорбцию синтетических красителей и ИК-спектры полимерных материалов.

ИК – спектры синтетических красителей сильно отличаются от ИК-спектров полимеров на основе полиамидокислоты. По характеру ИК-спектров чистого полимера, полимера с молекулой красителя и после удаления молекулы шаблона можно сделать вывод о физической адсорбции красителя полимером, так как не наблюдается существенных изменений в ИК-спектре. После отмывки полимера, краситель практически полностью удаляется из матрицы полимера.

Изучение сорбции проводили в статическом режиме, содержание красителя в водной фазе определяли спектрофотометрически при характеристической длине волны. При сорбции многозарядных анионных частиц красителей поверхность сорбента приобретает частичный отрицательный заряд, что затрудняет сорбцию при увеличении поверхностной концентрации сорбата. Площади проекций молекул на поверхность модифицированного полимера почти для всех красителей превышают рассчитанные значения площадей молекул, что свидетельствует о неплотном заполнении поверхности сорбента и ориентация молекул красителя в адсорбционном слое, вероятно, близка к параллельной относительно поверхности сорбента. Лучшей сорбционной способностью обладают азокрасители (E102, E110), так как они относятся к АПАВ. Азокрасители снижают поверхностное натяжение растворителя и концентрируются в поверхностном слое, таким образом увеличивая сорбцию красителя. При сравнении сорбционной способности полимера с молекулярным отпечатком красителя и полимера сравнения (без молекулы шаблона) можно отметить, что лучшей сорбционной способностью обладает полимер с молекулярными отпечатками.

На втором этапе работы проводили экстракцию синтетического красителя из безалкогольных напитков на сорбентах (оксид алюминия, активированный уголь в соотношении 1:1) с последующей десорбцией аммиаком.

Определения аналитов проводили с использованием оригинальной установки, разработанной на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета, включающей акустический сенсор, систему сбора и передачи аналитических сигналов в ЭВМ. Фиксирование сигнала пьезосенсора нагруженного жидкостями осуществляли в статических условиях. Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов красителей с концентрациями от 0,001 до 0,1 мг/см<sup>3</sup>. Установлено, что с увеличением концентрации красителей в растворе происходит уменьшение аналитического сигнала сенсора. В этом случае наблюдаются линейные градуировочные графики с коэффициентом детерминации ( $R^2 > 0,98$ ). Для проверки правильности определения красителей сенсорами проводили сравнение полученных данных с результатами спектрофотометрического анализа. Проведенные исследования по определению синтетических красителей в модельных растворах

сенсорами на основе полимеров с молекулярными отпечатками красителей позволили апробировать их при анализе безалкогольных напитков.

В ходе работы обнаружены синтетические красители в напитках: «Любимый» - тартразин E102, «Фрутмотив» - азорубин E122, морс «Северная ягода» - E131. Содержание E122 в напитке «Фрутмотив» превышает максимально допустимый уровень ( $MДУ=0,015 \text{ мг/см}^3$ ) в 1,8 раза.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что пьезоэлектрические сенсоры на основе полиамидокислоты с молекулярными отпечатками красителей обладают избирательностью по отношению к своему красителю, могут успешно использоваться для определения синтетических красителей в качестве альтернативного способа и применяться в анализе безалкогольных напитков.

### Список литературы

1. Экстракция синтетических пищевых красителей : монография / Н.Ю. Санникова, Я.И. Коренман, П.Т. Суханов. – Воронеж: Воронежский ЦНТИ – филиал ФГБУ «РЭА» Минэнерго России, 2012. – 147 с.
2. Санитарные правила и нормы: гигиенические требования по применению пищевых добавок. – Москва: Омега-Л, 2007. – 274 с.
3. Сенсоры в анализе газов и жидкостей: Монография / А.В. Калач, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменев. – Воронеж:, 2011. – 240 с.

## 138

### ПРИМЕНЕНИЕ КАСКАДНОГО ДОКИНГА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИОННОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИНУЛИНАЗЫ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Холявка М.Г.<sup>1</sup>, Кондратьев М.С.<sup>2</sup>, Артюхов В.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Воронежский государственный университет, Воронеж,  
holyavka@rambler.ru*

<sup>2</sup>*Институт биофизики клетки РАН, Московская область, Пущино*

Инулиназа (2,1-β-D-фруктан-фруктаногидролаза, КФ 3.2.1.7) гидролизует инулин и другие фруктозосодержащие полимеры и может применяться для промышленного получения фруктозы из растительного сырья. Возможности применения ферментов в производственных целях ограничены рядом причин: 1) они неустойчивы при хранении, а также при различных, особенно тепловых, воздействиях; 2) многократное использование энзимов затруднено из-за сложности их отделения от реагентов и продуктов реакции; 3) практически невозможно однозначно прогнозировать поведение энзима и кинетику реакции в промышленных ферментерах. Эти проблемы решают путем получения гетерогенных

(нерастворимых в воде) ферментных препаратов с помощью различных методов комплексообразования и иммобилизации молекул белка – физической или химической (ковалентной) – на полимерных носителях.

На кафедре биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета эмпирическим путем были разработаны адсорбционный и ковалентный способы иммобилизации инулиназы на ряде синтетических катионитов и анионитов, позволяющие сохранить до 80-85 % активности нативного фермента [1, 2]. Однако несмотря на множество практических разработок в области иммобилизации карбогидраз, молекулярные механизмы отдельных стадий этого процесса до конца не изучены. В связи с этим целью работы было выявление механизма адсорбции инулиназы и сайтов связывания полимерных матриц для иммобилизации с молекулой энзима: расчет значений аффинности фермента по отношению к носителям для иммобилизации, определение числа, типов и длин связей и взаимодействий между молекулой инулиназы и носителем на каждой стадии сорбции белковой глобулы.

В качестве модели фермента, ставшей мишенью для докинга, в банке данных Protein Data Bank (PDB) нами была выбрана структура инулиназы из *Aspergillus ficuum* (код молекулы: 3SC7), которая была получена методом рентгеновской дифракции в 2011 году с разрешением 1.5Å [3]. В процессе подготовки к расчетам у модели фермента были удалены координаты атомов и сами атомы молекул растворителя, буфера и лигандов. Важно отметить, что эта инулиназа была кристаллизована вместе с некоторыми органическими лигандами, в том числе с D-маннозой, которая является активатором фермента [4]. Известное местоположение этого сахара на поверхности фермента дало нам возможность прокалибровать выбранный пакет для докинга Autodock Vina [5] на вполне конкретном примере комплекса маннозы и инулиназы. Перед проведением численных расчетов была выполнена расстановка зарядов на поверхности белка, а также выбрана ячейка для расчета докинга, размеры которой составили 68x58x60Å. Центр молекулы белка (которая рассматривалась в жесткой форме) находился в точке с координатами ( $x = 37.044$ ;  $y = -36.997$ ;  $z = -5.365$ ). Эти же данные для мишени использовались нами и для последующих расчетов выбранного набора лигандов. По результатам докинга, предсказанное программой место взаимодействия смоделированного лиганда хорошо согласуется с экспериментально установленной локализацией маннозы. Аффинность такого связывания составила  $-4,5$  ккал/моль.

В качестве тестируемых лигандов (носителей для иммобилизации) применяли хитозан, ионообменные смолы АВ-17-2П, КУ-2 и ионообменные волокна ВИОН КН-1, ВИОН АН-1, КОПАН-90 [6-10].

Для всех полимеров была выбрана длина цепочки в 5 звеньев. Каждый из лигандов в расчетах докинга имел максимальную

конформационную свободу: допускалось вращение функциональных групп вокруг всех одинарных связей. Расстановка зарядов на молекуле лиганда и ее протонирование/депротонирование осуществлялось автоматически в пакете MGLTools 1.5.6.

Для каждого носителя были смоделированы пять сайтов связывания, которые формировались последовательно, т.е. сначала осуществлялся докинг комплекса фермент→5 звеньев полимера, затем – моделирование комплекса фермент→5 звеньев полимера (сформированного в результате первого докинга) и еще цепочки из пяти звеньев полимера, далее комплекс фермент→5 звеньев полимера→5 звеньев полимера (полученный в результате второго докинга) соединялся еще с пятью звеньями полимера и т.д. Т.е. мы применили «слепой» последовательный или «каскадный» докинг. Суть его в следующем: на первом этапе рассчитывается оптимальное положение лиганда, после чего его структура с оптимальным положением становится частью лиганда. Далее рассчитывается положение второго лиганда, оптимальное положение которого тоже становится частью лиганда. К третьему этапу уже два связанных лиганда являются частью рецептора. Смысл каскадного докинга в том, чтобы последовательно исключить вероятные множественные места связывания лигандов, изучив взаимодействия между лигандом и рецептором в случае избытка молекул лиганда.

В исследованном нами ряду лигандов наибольшим сродством к мишени обладала матрица катионообменной смолы КУ-2. Полученные расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными: при иммобилизации инулиназы из *Kluyveromyces marxianus* и *Helianthus tuberosus* процент сохранения активности у гетерогенных препаратов тем выше, чем выше аффинность фермента к матрице носителя [11].

На основании результатов последовательного молекулярного докинга предложен механизм иммобилизации инулиназы на хитозане и ионообменных полимерных носителях: катионитах ВИОН КН-1, КУ-2, анионитах ВИОН АН-1, АВ-17-2П, амфолите КОПАН-90. Выявлены наиболее вероятные сайты связывания полимерных матриц для иммобилизации с молекулой инулиназы. В расчетных данных при формировании всех комплексов инулиназы с указанными носителями для иммобилизации значительную роль играют ван-дер-ваальсовы взаимодействия и водородные связи. Хитозан образует с инулиназой наибольшее количество водородных связей из исследуемых нами носителей. Анионит АВ-17-2П – единственная из изученных нами полимерных матриц, которая не образует с инулиназой водородных связей ни в одном из пяти смоделированных нами сайтов связывания.

Ряд аминокислотных остатков на поверхности инулиназы входит в состав сайтов связывания при сорбции фермента сразу на всех

исследуемых нами носителях – катионитах, анионитах, амфолите и хитозане. Кроме того, некоторые остатки входят в состав сразу нескольких контактных точек фермента с носителем, причем чаще это первый-второй и четвертый-пятый пары контактов. Звенья полимерных носителей образуют связи и взаимодействия с другими звеньями своей матрицы.

Полученные результаты позволяют в дальнейшем осознанно выбирать матрицу с центрами адсорбции фермента вдали от его активного центра или вблизи него (в зависимости от задач исследователя), при этом существенно не изменяя пространственную ориентацию отвечающих за катализ аминокислотных остатков.

Приведенные в статье материалы могут быть использованы для более глубокого изучения молекулярных механизмов взаимодействия инулиназы с матрицей ряда синтетических ионитов и природных полимеров; их необходимо принимать во внимание при разработке новых способов оценки и регулирования структурного состояния белковых молекул в условиях их иммобилизации на различных типах носителей.

### Список литературы

1. Kovaleva T.A., Kholiyavka M.G., Takha A.S. // *Biotechnology in Russia*. 2009. №. 2. P. 73–80.
2. Kovaleva T.A., Holyavka M.G., Bogdanova S.S. // *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*. 2009. V. 148. № 1. P. 39–41.
3. Pouyez J., Mayard A., Vandamme A.M., [et al.] // *Biochimie*. 2012. V. 94. № 11. P. 2423–2430.
4. Ковалева Т.А., Холявка М.Г., Калашникова М.И., Сливкин Д.А. // *Технологии живых систем*. 2011. № 1. С. 60–63.
5. Trott O., Olson A.J. // *Journal of Computational Chemistry*. 2010. V. 31. P. 455-461.
6. Белобородов В.Л., Сайфуллин Т.А., Белобородов Д.В., Белобородов О.В., Крылов В.Е. Патент RU 2229311.
7. Janvikul W., Thavorniyutikarn B. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 90. № 14. P. 4016-4020.
8. Kuo S.M., Niu G.C., Chang S.J. [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 94. № 5. P. 2150–2157.
9. Shah S., Pal A., Kaushik V.K., Devi S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 112, №5. P. 2876–2887.
10. Сливкин Д.А., Лапенко В.Л., Сафонова О.А. [и др.] // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011. № 2. С. 214-232.
11. Holyavka M.G., Kondratyev M.S., Samchenko A.A., [et al.] // *Computers in biology and medicine*. 2016. V. 71. P. 198–204.

## 139

**СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ, И ИЗУЧЕНИЕ  
ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Шафигулин Р.В., Филимонов Н.С., Филиппова Е.О., Буланова А.В.  
ФГАУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева», Самара, shafiro@mail.ru

Метод темплатного синтеза используется для получения мезопористых материалов. Темплатный синтез позволяет управлять структурой образующейся фазы, которая задается с помощью своеобразного шаблона. С использованием этого метода можно получать нанокompозиты, содержащие наночастицы определенной формы и размера. Полученные нанокompозиты, содержащие наночастицы переходных металлов, могут использоваться в качестве эффективных катализаторов нового поколения, поэтому изучение их сорбционных свойств является важной задачей.

Целью работы являлось изучить влияние условий темплатного синтеза мезопористого силикагеля, модифицированного никелем, на его сорбционные характеристики с использованием метода газовой хроматографии.

В работе синтезирован мезопористый силикагель с удельной поверхностью  $1055 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним диаметром пор  $34 \text{ нм}$ . Изучено влияние условий темплатного синтеза на размеры пор, удельную поверхность и размеры частиц модифицированного мезопористого силикагеля.

Методом газовой хроматографии определены удельные удерживаемые объемы органических соединений, относящихся к различным классам. В качестве стандартных сорбатов применяли *n*-алканы, бензол, спирты, кетоны и др. Из температурных зависимостей удельных удерживаемых объемов модельных сорбатов методом линейного регрессионного анализа рассчитаны изменения внутренней энергии и энтропии. На основании зависимости теплового эффекта от поляризуемости молекул определены специфические и неспецифические вклады в энергию сорбции на изучаемых модифицированных силикагелях. Рассмотрено влияние на термодинамические характеристики сорбции текстурных характеристик сорбента.

Изучены компенсационные зависимости между тепловым эффектом и изменением энтропии и рассчитана температура компенсации процесса сорбции на полученном модифицированном мезопористом силикагеле.

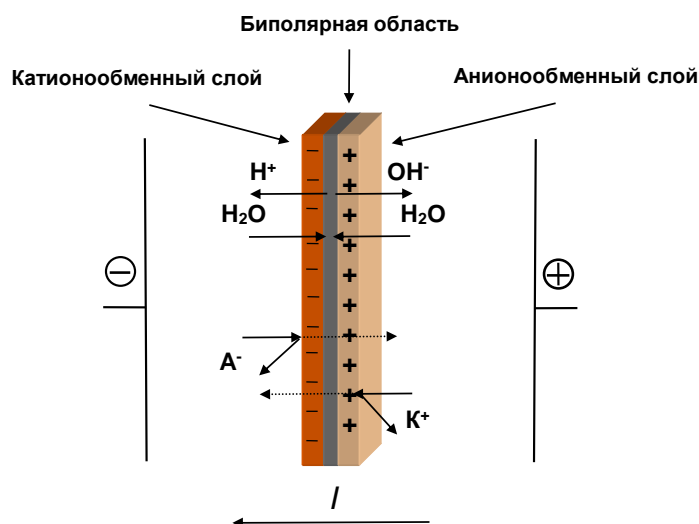
*Работа поддержана грантом РФФИ №17-43-630358 p\_a*

## 140

## ПЕРЕНОС ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ В СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Шельдешов Н.В., Лебедев К.А., Ковалев Н.В., Заболоцкий В.И.  
Кубанский государственный университет, Краснодар,  
e-mail: sheld\_nv@mail.ru

Биполярные ионообменные мембраны, производимые в промышленном масштабе, позволили создать процессы электродиализа, которые способны конкурировать с мембранным электролизом [1-4]. Электромембранные методы получения кислот, щелочей и оснований по реакции  $КА + Н_2О = КОН + НА$  с использованием биполярных мембран имеют преимущества по сравнению с классическими электрохимическими методами.



**Рис. 1.** Основные процессы, происходящие в биполярной мембране при прохождении электрического тока.

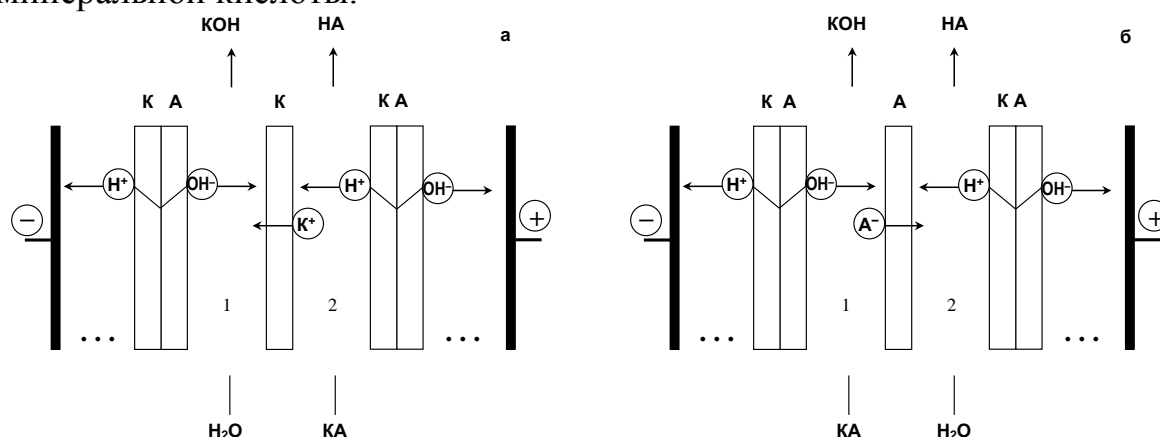
Во время прохождения электрического тока через биполярную мембрану происходит генерирование ионов водорода и гидроксила в соответствии с реакцией  $H_2O = H^+ + OH^-$ , которые далее переносятся в растворы, находящиеся около биполярной мембраны (рис. 1).

Для получения слабых органических кислот используют двухкамерную элементарную ячейку, образованную биполярной мембраной и катионообменной мембраной (рис. 2). В таких ячейках раствор слабой кислоты подается в кислотную камеру, поэтому её электрическое сопротивление невелико, так как раствор содержит смесь соли и слабой кислоты. Процесс осуществляют так, чтобы после его завершения кислотный раствор содержал небольшое количество соли,



обеспечивая достаточную электропроводность раствора. Концентрация органической кислоты в получаемом растворе ограничена только ее растворимостью. Точно так же могут быть получены слабые основания, но в этом случае вместо катионообменной мембраны используется анионообменная. Выход по току при синтезе слабых органических кислот и слабых органических оснований из их солей при электродиализе всегда меньше 100%. Это связано с неидеальной селективностью биполярных и катионообменных (анионообменных) мембран, что приводит к «утечкам», потерям ионов и молекул в соседние камеры.

В настоящее время известно лишь несколько исследований, в которых измеряется поток ионов и молекул через мембрану (биполярную, катионную и анионообменную) в растворах, используемых для синтеза органических кислот и оснований при протекании через мембрану электрического тока. Это, вероятно, обусловлено, с одной стороны, экспериментальными трудностями изучения транспорта ионов и молекул через мембраны в многокомпонентных, асимметричных системах сложного химического состава, содержащих на противоположных сторонах мембраны кислотно-солевой раствор и раствор щелочи или основно-солевой раствор и раствор минеральной кислоты.



**Рис. 2.** Схематическое изображение двухкамерных элементарных ячеек для получения слабых кислот (а) и слабых органических оснований (б)

С другой стороны, в математическом описании таких систем возникают некоторые трудности из-за спонтанного появления в этих системах реакционных слоев, в которых протекают химические реакции и областей пространственного заряда, которые еще более усложняют математическое описание подобной системы. Для расчета локальных значений потоков ионов и молекул в мембранах и диффузионных слоях сформулирована математическая модель, основанная на уравнениях Нернста – Планка. Химические реакции, протекающие в мембране и диффузионных слоях, описываются уравнениями химической кинетики. На границах мембранной системы учитывается локальное равновесие и используются уравнения Доннана и Никольского.

Обсуждаются результаты расчетов по математической модели. Показано, что выход по току получаемой кислоты (основания) зависит от начальной концентрации соли в растворе, концентрации образовавшейся щелочи (минеральной кислоты) в этом процессе и концентрации слабой органической кислоты (слабого органического основания). Важной характеристикой таких мембранных систем является падение напряжения на каждой мембране и системы в целом. Эта величина также зависит от многих факторов, в том числе, константы диссоциации слабой органической кислоты или основания, заряда аниона (катиона), размеров ионов и молекул, которые возрастают с увеличением молекулярной массы частиц, от специфического взаимодействия между ионами и молекулами кислот и оснований с полимером, находящимся в мембране. Важнейшей задачей является взаимосвязь между термодинамическими и кинетическими характеристиками молекул органических кислот и оснований и электрохимическими характеристиками мембранных систем, в частности, эффективными числами переноса ионов и молекул через мембрану и вольтамперными характеристиками мембран. Эта зависимость влияет на основные параметры синтеза органических кислот и оснований из их солей. Обсуждается структура реакционных слоев, образующихся в диффузионных слоях и локальные потоки ионов и молекул в мембранных системах.

*Исследование поддержано Российским фондом фундаментальных исследований, научно-исследовательский проект № 17-08-01689.*

### **Список литературы**

1. Handbook in Bipolar Membrane Technology, Kemperman, A.J.B. (Ed), Enschede : Twente University Press, 2000.
2. Пурселли Ж. Электродиализ с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация, применения // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1026-1033.
3. Xu T. Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection – a review // Resources, Conservation and Recycling. 2002. V. 37. P. 1-22.
4. Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение // Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. редактор А. Б. Ярославцев. М. : Научный мир, 2013. 612 с.

## 141

## ОСОБЕННОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ НА ГРАНУЛЬНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ ИОНООБМЕННИКАХ

<sup>1</sup>Шкутина И.В., <sup>2</sup>Стойнова О.Ф., <sup>2</sup>Селеменев В.Ф.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия», г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж  
e-mail: irn55@mail.ru

Применение гетерогенных биокатализаторов на основе иммобилизованных ферментов позволяет использовать энзимы повторно, регулировать скорость реакции и выход продукта, дает возможность создания мультиферментных систем. В ряде случаев связывание фермента с носителем способствует повышению стабильности фермента при хранении и по отношению к денатурирующим факторам среды.

В настоящей работе представлены некоторые закономерности адсорбционной иммобилизации гидролитических ферментов  $\alpha$ -амилазы *Aspergillus awamori* и глюкоамилазы *Aspergillus awamori* на амфотерных гранульных (АНКБ-2, АНКБ-50) и волокнистых (К-3, К-5, АК-22, АК-22-1) ионообменниках (табл.). Данные сорбенты впервые были использованы нами для иммобилизации энзимов. Поскольку при иммобилизации одним из определяющих факторов является сродство фермента к матрице носителя, то амфотерные полиэлектролиты, содержащие в своей структуре карбоксильные и аминокгруппы, представляются перспективными сорбентами для иммобилизации ферментов.

**Таблица**

| №<br>п/п | Сорбент | $\alpha$ -Амилаза |          |            | Глюкоамилаза |          |            |
|----------|---------|-------------------|----------|------------|--------------|----------|------------|
|          |         | Q, мг/г           | A, Ед/мг | $\eta$ , % | Q, мг/г      | A, Ед/мг | $\eta$ , % |
| 1        | АНКБ-2  | 13,5              | 1600     | 64         | 6,8          | 3555     | 79         |
| 2        | АНКБ-50 | 9,8               | 1425     | 57         | 5,1          | 3060     | 68         |
| 3        | К-3     | 67,8              | 2325     | 93         | 28,0         | 4275     | 95         |
| 4        | К-5     | 56,4              | 2200     | 88         | 23,8         | 4185     | 93         |
| 5        | АК-22   | 60,7              | 2025     | 81         | 18,0         | 1710     | 38         |
| 6        | АК-22-1 | 55,8              | 2225     | 89         | 16,9         | 4095     | 91         |

Q – количество связанного белка, мг/г носителя

A – активность иммобилизованного фермента, Ед/мг белка

$\eta$  – процент сохранения активности, %

Поскольку молекулярная масса  $\alpha$ -амилазы меньше (45000 Д), чем глюкоамилазы (90000 Д), для всех представленных носителей количество сорбированной  $\alpha$ -амилазы выше, чем глюкоамилазы.

Установлено, что лучшей сорбционной способностью по отношению к ферменту обладает Н-С1 форма ионообменника. Данный факт объясняется перезарядкой ионов при сорбции белка полиэлектролитом. В соответствии с этим механизмом дипольный ион превращается в катион и вступает во взаимодействие с отрицательно заряженной карбоксильной группой носителя. Таким образом, исчезает электростатическое отталкивание, которое имеет место в том случае, когда цвиттер-ион приближается к отрицательно заряженному носителю. При иммобилизации на солевых формах дипольные ионы не превращаются в катионы, и поэтому сорбция протекает с меньшей емкостью.

Количество иммобилизованного белка на волокнистых ионообменниках типа “ФИБАН” больше, чем на гранульных амфолитах в 4-7 раз. Это связано с легкостью доступа молекул фермента к сорбционным центрам волокон благодаря наличию транспортных пор диаметром 21-30 мкм. Волокнистые полиэлектролиты обладают высокоразвитой поверхностью, химической и осмотической стойкостью. Преимущество волокнистых материалов перед гранульными заключается также в исключительно высокой скорости сорбционных процессов и более эффективной регенерации. Физическая форма и свойства получаемого гетерогенного биокатализатора позволяют использовать его в непрерывных процессах, например, в реакторах колоночного типа. Включенные в их структуру энзимы защищены от патогенного воздействия микроорганизмов.

Сорбционная способность по отношению к белкам аминокислотных волокон, имеющих высокую емкость по карбоксильным группам (К-3, К-4, К-5), выше, чем амфотерных полиэлектролитов с более высокой емкостью по основным группам (АК-22, АК-22-1), что является доказательством большего вклада карбоксильных групп в процесс адсорбции белка по сравнению с аминогруппами.

С помощью метода ИК спектроскопии изучено состояние воды в исследуемых сорбентах при иммобилизации. С применением комплекса программ Gaussian методом МО ЛКАО ССП проведен расчет параметров водородной связи в оптимизированных структурах, констант равновесия химических реакций, энергии Гиббса. На основании данных сорбционных опытов и квантово-химических расчетов предлагается схема образования внешнесферного комплекса белок-аминокислотный полиэлектролит с участием молекул воды.

Одним из главных свойств ферментов является каталитическая активность. При иммобилизации активность ферментов снижается, однако интегральная активность, определяемая суммарным количеством полученного продукта, будет выше. Для ферментов, связанных

с волокнистыми ионообменниками, активность составляет 81-95% от активности нативного фермента. Определено, что гетерогенный биокатализатор можно использовать в реакции расщепления крахмала в среднем в течение 10 циклов.

Установлено, что иммобилизованная амилаза и глюкоамилаза проявляют максимальную каталитическую активность в диапазоне значений pH субстрата 4,0-5,0, температурный оптимум составляет 63-65 °С.

При хранении фермента при температуре 0-2 °С наблюдалось незначительное снижение каталитической активности по истечении 1 года, что свидетельствует об эффективности предложенного способа иммобилизации.

В работе исследована кислотная и термическая инактивация свободных и иммобилизованных биокатализаторов в интервале температур 50-75 °С. Рассчитаны активационные параметры термоинактивации глюкоамилазы ( $k_{\text{инакт}}$ ,  $E_{\text{акт}}$ ,  $\Delta H^{\#}$ ,  $\Delta S^{\#}$ ). Выявлено, что адсорбционный способ иммобилизации повышает устойчивость ферментов к денатурирующим факторам среды (pH, T).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования рассматриваемых волокнистых аминокарбоксильных ионообменников для иммобилизации  $\alpha$ -амилазы и глюкоамилазы.

## 142

### ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

*ФАНО России ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, E-mail: a.eltekov@gmail.com*

Хроматографический метод анализа, открытый более 100 лет назад М.С. Цветом, нашел широкое применение в аналитической химии. Современная жидкостная хроматография позволяет решать не только сложные аналитические задачи, но и задачи физической химии поверхностных явлений. Благодаря развитию теории межмолекулярных взаимодействий, пониманию механизма взаимодействий адсорбируемых молекул с поверхностью твердых тел, созданию нового поколения высокоэффективных адсорбентов и высокочувствительной и надежной аппаратуры стало возможным успешное применение жидкостной хроматографии для исследования физико-химических процессов, в том числе и для изучения адсорбционных равновесий [1-4].

В представленной работе рассмотрено применение жидкостной хроматографии для определения изотерм адсорбции и констант адсорбционного равновесия в системах водный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ) - кремнеземный адсорбент.

Кремнеземные кристаллические мезопористые адсорбенты нового поколения семейства СБА-15 и МСМ-41, поровое пространство которых представляет собой регулярные каналы цилиндрической формы, были синтезированы темплатным способом. Структурные характеристики синтезированных адсорбентов были определены по результатам электронной микроскопии, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и низкотемпературной адсорбции азота [2, 3].

Особый практический и теоретический интерес представляет изучение взаимодействия водных растворов ПАВ с кристаллическими кремнеземными адсорбентами нового поколения СБА-15 и МСМ-41.

С использованием метода жидкостной хроматографии в различных вариантах - фронтальным, циркуляционным и импульсным были получены параметры удерживания молекул ПАВ на колонке, упакованной кристаллическими мезопористыми сорбентами СБА-15 и МСМ-41.

Изучение обменных процессов водных растворов ПАВ на поверхности цилиндрических каналов мезопор адсорбентов проводили с помощью хроматографической установки с рефрактометрическим детектором К-2301 (Кнауер, Германия). Элюентом служила дистиллированная вода, скорость потока элюента составляла 1 мл/мин. Все входные и выходные параметры установки задавались и регистрировались с помощью персонального компьютера.

По данным ЖХ были рассчитаны константы уравнения равновесия межмолекулярных взаимодействия в системе ПАВ - адсорбент, коэффициенты распределения молекул ПАВ между подвижной и адсорбционной фазами и изотермы адсорбции ПАВ кремнеземными мезопористым адсорбентами нового поколения.

Для описания экспериментальных изотерм адсорбции ПАВ из водных растворов в цилиндрических каналах мезопор кристаллических кремнеземных адсорбентов в широкой области равновесных концентраций было использовано общее уравнение изотермы адсорбции ПАВ [1]. Результаты показали что, в области начальных равновесных концентраций изотермы адсорбции изученных ПАВ практически линейны. С постепенным ростом концентрации ПАВ величины адсорбции начинают резко возрастать. Этот рост величин адсорбции ПАВ приписан образованию на внутренней поверхности каналов мезопор адсорбентов слоя адсорбированных агрегатов молекул ПАВ. Были вычислены константы уравнения изотермы адсорбции для изученных ПАВ и обсуждены их зависимости от химического строения молекулы ПАВ и структуры адсорбента [1, 4].

Показана возможность применения различных вариантов хроматографического метода для анализа водных растворов ПАВ и проведена оценка влияния температуры и химического строения молекул ПАВ на их поведение в цилиндрических каналах синтезированных адсорбентов.

### Список литературы

1. Eltekov A.Y., Findenegg G.H. // J. Chromatogr. A 2007 V. 1150. P. 236-240.
2. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Синтез и сорбционные свойства мезопористых кремнеземных сорбентов СБА-15 и МСМ-41. ИОНИТЫ-2011, Воронеж: Научная книга, 2011. С. 216-218.
3. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Фронтальная хроматография ПАВ на мезопористых кристаллических кремнеземах. Теория и практика хроматографии, Самара: ООО Порто-принт, 2015. С. 210.
4. Eltekov A.Yu. // Сорбц. хроматогр. проц. 2015. Т. 15. С. 456-459.

### 143

## РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ НА ПЛАСТИНАХ И В КОЛОНКЕ

Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.

*ФАНО России ФГБУН Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, E-mail: a.eltekov@gmail.com*

Тонкослойная хроматография (ТСХ) в настоящее время служит простым и удобным инструментом при решении многих аналитических задач. В аналитической химии синтетических полимеров ТСХ применяется при анализе полистиролов, включая определение молекулярно - массового распределения, степени разветвленности макромолекулярной цепи и характеристики функциональности концевых групп цепи. Ранее было показано, что использование однокомпонентного растворителя обычно приводит либо к полной задержке полимера, либо к полному вымыванию полимера. Поэтому, для эффективного разделения полидисперсного полистирола и других полимеров необходимо эмпирическим путем подбирать сложный многокомпонентный элюент - растворитель для проявления хроматограммы.

В настоящей работе разделение полистирольных стандартов проведено в режиме отрицательной тонкослойной хромаографии (ОТСХ) и колоночной ситовой хроматографии при температуре 298 К [1, 2]. В режиме ТСХ разделение компонентов смеси происходит за счет различия в их удерживании. Режим ОТСХ характеризуется превышением скорости перемещения макромолекул полистиролов вдоль слоя сорбента,

нанесенного на стеклянную пластинку, над скоростью движения растворителя (элюента). Объяснение этого, казалось бы, "необычного" явления достаточно просто. Свернутые в клубки макромолекулы полистирола в подвижной фазе перемещаются между частицами кремнеземного сорбента, не проникая в поры сорбента, тогда как молекулы растворителя "засасываются" в поры, что замедляет скорость его движения вдоль слоя сорбента. Клубки макромолекул полистирола как бы скользят по поверхности частиц сорбента. Этот эффект аналогичен "ситовому" действию хроматографической колонки, упакованной мезопористым сорбентом, поры которой полностью или частично недоступны крупным макромолекулам анализируемого полимера, поперечник клубков которых больше диаметра входных отверстий в поры. Этот эффект ОТСХ способствует сокращению времени перемещения хроматографических пятен, содержащих высокомолекулярные фракции, вдоль слоя высокодисперсного сорбента на пластинке и, следовательно, к меньшему размыванию этих пятен по сравнению с традиционным элюированием аналогичных фракций в адсорбционном варианте хроматографии.

ТСХ полистирольных стандартов была проведена с использованием комплекта для тонкослойной хроматографии КТХ-01, изготовленного в СКБ (Черноголовка, Московская обл.). Для сопоставления данных ТСХ и колоночной хроматографии (КХ) были использованы результаты опытов с применением жидкостного хроматографа Цвет-304 (ОКБА, Дзержинск). Были взяты те же образцы полистирольных стандартов и кремнеземных адсорбентов.

Сорбентами служили силикагель КСК-1 (ВНИИ НП, Нижний-Новгород), силохром С-80 (ВНИИ "Люминофор", Ставрополь) и образец макропористого стекла МПС-35 (ИХС РАН, С-Петербург).

В качестве полимеров были взяты три образца полистирольных стандартов (Вотерс, Великобритания) со среднечисленными молекулярными массами  $M_w$  для ПС1 = 5000, ПС2 = 19600, ПС3 = 411000 и полидисперсностью 1.01-1.09. Растворителями служили: бензол, тетрагидрофуран, толуол и циклогексан.

Показано, что вычисленные значения  $R_f$  в случае ОТСХ принимают значения больше 1 ( $R_f > 1$ ). Предложены теория и метод проведения эксперимента в режиме ОТСХ полистиролов. Сопоставление рассчитанных величин  $k'$  и  $K_p$  полистирольных стандартов в режимах ОТСХ и колоночной ситовой хроматографии указывает на удовлетворительное совпадение соответствующих значений для узких фракций полистиролов при элюировании тетрагидрофураном на силикагеле КСК, силохроме С-80 и пористом стекле МПС35.



### Список литературы

1. Эльтеков А.Ю., Буряк А.К., Эльтеков Ю.А., Эльтекова Н.А., Физико-химические основы отрицательной хроматографии, ИОНИТЫ-2011, Воронеж: Научная книга, 2011. С. 183-185.
2. Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А. // Физикохимия поверхн. защита материалов. 2014. Т. 50. С. 49-52.

### 144

## МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ АНИОННЫХ ФОРМ МАРГАНЦА, ХРОМА И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИДКИМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ И ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Юрчило С.А., Симонова Т.Н.

*Донецкий национальный университет, г. Донецк, iurchilo2010@ua.ru*

На извлечение и разделение простых и комплексных анионов оказывают значительное влияние величина заряда ацидокомплексов, тип координации лиганда, стерические и другие факторы. Современные тенденции повышения экологической безопасности при разработке методов разделения и концентрирования основаны на применении малоопасных экстрагентов, двухфазных водных систем (ДВС), отвечающих принципам «зеленой экстракции».

В данной работе представлены результаты извлечения и разделения разновалентных анионных форм и высокозарядных ацидокомплексов (ВЗА) марганца и хрома жидкими анионообменниками в органических растворителях и водорастворимыми экстрагентами. В качестве объектов исследования выбраны  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ . Экстракционные методы извлечения аналитов жидкими анионообменниками различных структур представлены в работе [1].

**Таблица 1.** Экстракция (R, %) разнозарядных анионов жидкими анионообменниками в хлороформе и водорастворимыми экстрагентами

| Анион                                      | Алкиламин, 0,1 М р-ре хлороформа   |   |   | Водорастворимый экстрагент      |                                 |           |
|--|--|---|---|---------------------------------|---------------------------------|-----------|
|  | $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$<br>$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ | $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{NH}$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | ПЭГ       |
| $\text{MnO}_4^-$                           | 90   | 95  | 89                                      | 36                              | -                               | 100<br>98 |
| $\text{ReO}_4^-$                           | 98   | 81  | 70                                      | 100                             | -                               | 100       |
| $\text{CrO}_4^{2-}$                        | 100  | 100                                       | осадок                                  | **                              | 12                              | 14        |
| $[\text{Cr}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$          | <1   | <1  | 100                                     | <1                              | <1                              | <1        |
| $[\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ | <1   | 45  | 100                                     | <1                              | <1                              | <1        |

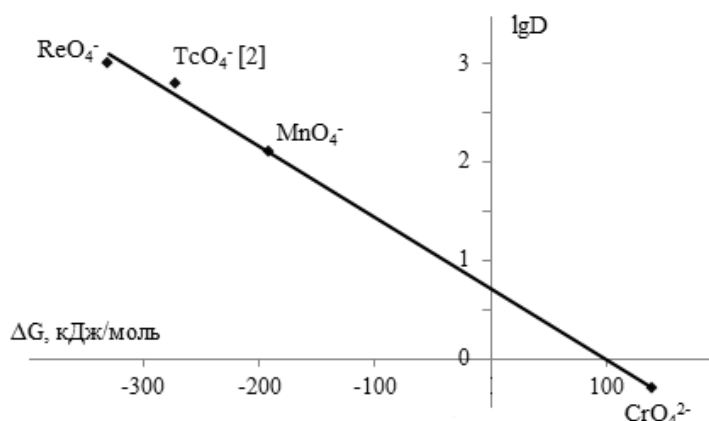
\*\* - отсутствует расслаивание фаз

Цель работы – сравнительное изучение экстракционного поведения разнозарядных анионных форм марганца и хрома алкиламинами различной структуры и водорастворимыми экстрагентами. В качестве жидких анионообменников выбраны первичные, вторичные, третичные алкиламины нормального строения, такие как *n*-додециламин, ди-*n*-дециламин и трибензиламин и три-*n*-октиламин в хлороформе, наиболее часто используемые в технологической и аналитической практике, а также водорастворимые спирты и полимеры типа ПЭГ (таблица 1).

Эффективность алкиламинов нормального строения в качестве экстрагентов одно- и двухзарядных анионов увеличивается в ряду: первичный < вторичный < третичный. Наиболее полное извлечение исследуемых анионов при помощи третичных алкиламинов обусловлено величиной заряда аниона и гидрофобной структурой экстрагируемого соединения [1].

Извлечение  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  осуществляли в присутствии высаливателя аммония сернокислого,  $\text{MnO}_4^-$  – 3 М раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  – смеси 2-3 М растворов  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KHCO}_3$ .

При выборе экстрагентов  $\text{MnO}_4^-$  учитывали его свойства как сильного окислителя. Перманганат-ион ПЭГом в кислой среде извлекается на 100, а в щелочной на 98%. Водорастворимые спирты восстанавливают  $\text{MnO}_4^-$ , степень извлечения аналита этиловым спиртом составила 36%. При экстракции перманганат-иона в карбонатной среде, экстракт окрашен в малиновый цвет, характерный для  $\text{MnO}_4^-$ , водная фаза после экстракции окрашивается в зеленый цвет, характерный для  $\text{MnO}_4^{2-}$ , который в этих условиях не экстрагируется. Двухзарядный анион  $\text{CrO}_4^{2-}$  в щелочной среде извлекается изопропиловым спиртом и ПЭГ на 12 и 14%, соответственно. Для одно- и двухзарядных анионов в ДВС с применением ПЭГ наблюдается корреляция между коэффициентом распределения и энергией гидратации в водных растворах (рис.1).



**Рис.1.** Зависимость экстракции анионов от энергии гидратации

Сравнение экстракционного поведения исследуемых анионов показывает, что водорастворимый полимер ПЭГ не уступает по экстракционной способности три-*n*-октиламину.

Ранее нами была осуществлена и исследована экстракция ВЗА хрома (III) и марганца (III) при помощи первичного алкиламина *n*-додециламина в хлороформе при pH = 6 [1]. Состав экстрагируемых ассоциатов  $(C_{12}H_{25}NH_3)_3Cr(PO_4)_2$ ,  $(C_{12}H_{25}NH_3)_5Mn(P_2O_7)_2$  установлен методами спектрофотометрии, потенциометрии, сдвига равновесий, анализом насыщенной органической фазы и др. Экстракция исследуемых комплексов третичными алкиламинами и водорастворимыми экстрагентами не происходит.

С целью повышения избирательности разделения разнозарядных анионных форм марганца и хрома в ДВС будут проведены исследования влияния природы высаливателя, экстрагента, кислотности среды и других факторов на полноту извлечения аналитов.

### Список литературы

1. Шевчук, И.А. / И. А. Шевчук Экстракция органическими основаниями. – Киев: Вища школа, 1978. – 172 с.
2. Rogers, Robin D. Selective and quantitative partitioning of pertechnetate in polyethylene-glycol based aqueous biphasic systems [Text] / Robin D. Rogers, Jianhua Zhang, Andrew H. Bond, [et al.] // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 1995. – V. 13, I. 4. – P. 665-688.

## 145

### ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

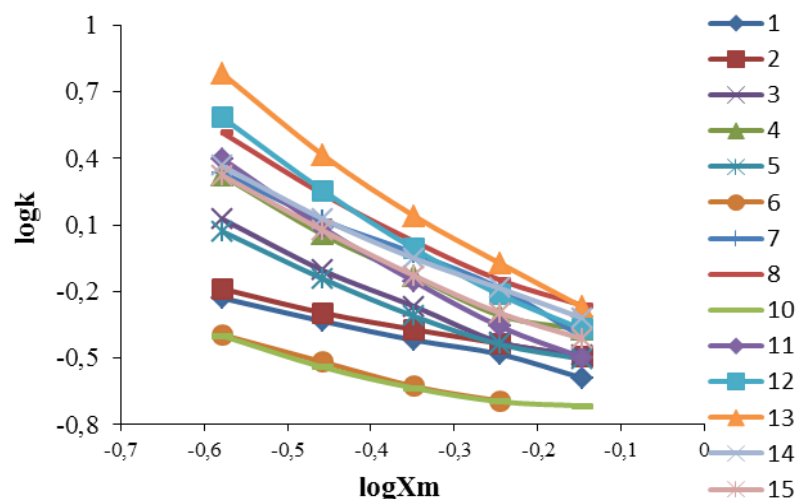
Ядрова А.А., Шафигулин Р.В., Голов А.А., Буланова А.В.  
ФГАУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», Самара, shafiro@mail.ru

Жидкостная хроматография является не только эффективным аналитическим, но и не менее эффективным физико-химическим методом, позволяющим изучать сорбцию органических соединений в широком диапазоне молекулярных масс из жидких многокомпонентных растворов на сорбентах различной природы. Актуальной задачей является изучение температурных зависимостей параметров удерживания соединений в обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Решение этой задачи позволяет глубже вникнуть в механизм жидкофазной сорбции, и, следовательно, прогнозировать селективность разделения сложных смесей в жидкостной хроматографии.

Целью настоящей работы явилось изучение хроматографического поведения некоторых близких по структуре замещенных бензимидазолов из водно-ацетонитрильного элюента на октадецилсиликагеле.

Хроматографическое исследование проводили в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) на микроколоночном жидкостном хроматографе «Милихром А-02» с применением УФ-спектрофотометрического детектора. Использовали хроматографическую колонку (75x2 мм), заполненную сорбентом *ProntoSil 120-5-C18 AQ*. Температуру колонки поддерживали с помощью твердотельного электрического термостата. Элюирование осуществляли в изократическом режиме. В качестве подвижных фаз применяли смеси ацетонитрила (*MeCN*) с водой (*H<sub>2</sub>O*) в различных объемных соотношениях. Обработку результатов эксперимента проводили с применением программы «МультиХром™». Строение и чистота исследуемых замещенных бензимидазолов подтверждены методами ТСХ, <sup>1</sup>H ЯМР - и ИК - спектроскопии.

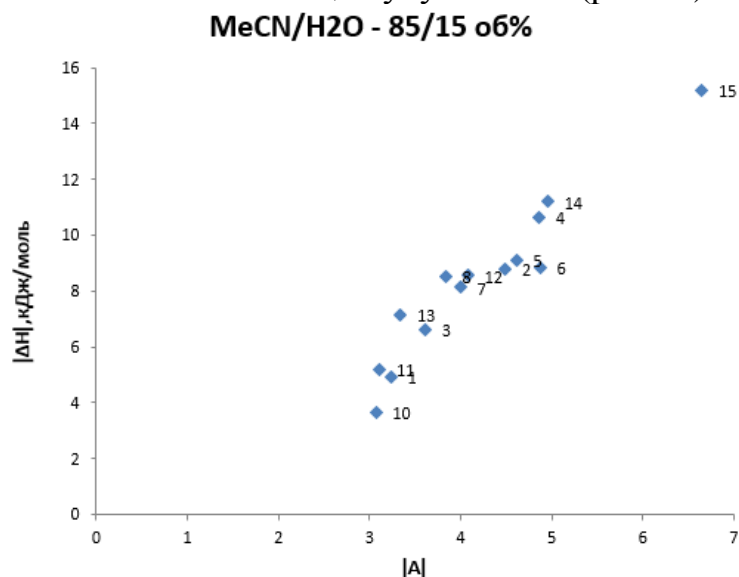
В работе изучено влияние состава водно-ацетонитрильного элюента на факторы удерживания биологически активных бензимидазолов. На рис.1 приведены зависимости фактора удерживания от мольной доли ацетонитрила в элюенте. Зависимости линейные с высокими коэффициентами корреляции; были получены соответствующие линейные уравнения.



**Рис.1.** Зависимости в координатах Снайдер-Сочевинского

В работе методом линейного регрессионного анализа были получены одно- и полипараметрические уравнения, связывающие факторы удерживания с некоторыми молекулярными дескрипторами молекул. Изучены их прогностические возможности в определении факторов удерживания близких по структуре модельных бензимидазолов (ошибка не превышает 10 %).

На основании температурных зависимостей фактора удерживания были рассчитаны энтальпия и энтропийная составляющая процесса перехода бензимидазолов из водно-ацетонитрильной фазы в слой октадецилсиликагеля. Изучены компенсационные зависимости между этими термодинамическими параметрами; показано, что с увеличением ацетонитрила в элюенте компенсация улучшается (рис. 2.)



**Рис. 2.** Энтальпийно–энтропийная компенсация на фазе ацетонитрил/вода – 85/15 об.%

В работе изучено влияние состава водно-ацетонитрильного элюента на изменение термодинамических величин процесса сорбции. Показано, что в целом есть тенденция к уменьшению энтальпии с увеличением ацетонитрила в элюенте, но для некоторых сорбатов возникают некоторые экстремумы на графиках. Возникновение этих эффектов требует дальнейшего изучения и в дополнительных хроматографических экспериментах.

*Работа поддержана грантом РФФИ №16-33-00707 мол\_a*

## 146

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ  
МЕМБРАН NAFION И МФ-4СК НА РЕЗУЛЬТАТЫ СОВМЕСТНОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ КАЛИЯ, АНИОНОВ  
И ЦВИТТЕРИОНОВ МЕТИОНИНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ  
С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМ ПД-СЕНСОРОВ**

<sup>1</sup>Янкина К.Ю., <sup>1</sup>Паршина А.В., <sup>2</sup>Сафронова Е.Ю., <sup>1</sup>Бобрешова О.В.  
<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж  
<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва  
E-mail: aleksandrina21@mail.ru

Для улучшения характеристик химических сенсоров и решения новых аналитических задач актуальным является использование перфторированных сульфокатионообменных мембран [1, 2]. Свойства данных мембран можно варьировать путем обработки при различных условиях и/или введения различных органических и неорганических добавок. Данная работа посвящена исследованию влияния модификации и условий обработки мембран Nafion и МФ-4СК на характеристики перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана) на их основе в щелочных растворах метионана.

Объектами исследования явились щелочные растворы метионина с концентрациями Met и KOH от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до  $1.0 \cdot 10^{-2}$  М (рН 8.13-10.94). Исследовали следующие образцы: исходные мембраны Nafion, полученные экструзией из расплава полимера, и МФ-4СК, полученные отливкой из раствора полимера; мембраны Nafion<sub>(экструзия)</sub> и МФ-4СК<sub>(отливка)</sub>, подвергшиеся гидротермальной обработке при различных температурах ( $t_{го}$  от 100 до 140<sup>0</sup>С); мембраны Nafion<sub>(экструзия)</sub> и МФ-4СК<sub>(отливка)</sub>, подвергшиеся обработке при относительной влажности менее 100% (RH 60% и 95%) и различных температурах (90 и 95 °С); образцы мембран Nafion<sub>(экструзия)</sub>, содержащие ZrO<sub>2</sub>, подвергшиеся обработке при различных влажности и температуре.

Поскольку изменение чувствительности сенсоров к катионам и анионам в результате модификации и обработки мембран связано с изменением состава раствора и объема пространства внутри пор, исследовали зависимость чувствительности сенсоров от диффузионной проницаемости мембран.

Чувствительность ПД-сенсоров на основе мембран Nafion<sub>(экструзия)</sub> и МФ-4СК<sub>(отливка)</sub>, обработанных в гидротермальных условиях к ионам Met<sup>+</sup>, Met<sup>±</sup> увеличивается и достигает наибольшего значения (23.4±0.8 мВ/рС) для мембран МФ-4СК<sub>(отливка)</sub>,  $t_{го}=120^{\circ}\text{C}$  ( $P=1.62 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с). Это может быть связано с тем, что повышение температуры гидротермальной обработки мембран от 100 до 120<sup>0</sup>С приводит к увеличению объема пор

и соединяющих их каналов, в результате чего снижаются активационные барьеры для переноса катионов и увеличивается объем свободного раствора, через который могут диффундировать анионы. Обработка мембран в гидротермальных условиях от 120 до 140<sup>0</sup>С не приводит к значимому увеличению чувствительности ПД-сенсоров на основе таких мембран к ионам Met<sup>-</sup>, Met<sup>±</sup> ( $\leq 5$  мВ/рС), что может быть связано с формированием в мембране объемных полостей (каверн), заполненных контактирующим с мембраной раствором.

Для мембран Nafion<sub>(экструзия)</sub> и МФ-4СК<sub>(отливка)</sub> с диффузионной проницаемостью  $\leq 0.132 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с чувствительность ПД-сенсоров к ионам аминокислоты незначительна ( $\leq 3$  мВ/рС). Это может быть обусловлено тем, что обработка мембран в гидратированных условиях при повышенной температуре и относительной влажности <100% приводит к снижению концентрации ионов Met<sup>-</sup>, Met<sup>±</sup> в мембране за счет уменьшения и удлинения каналов, соединяющие поры.

Чувствительность ПД-сенсоров для всех образцов мембран МФ-4СК<sub>(отливка)</sub> к катионам и анионам выше по сравнению с чувствительностью сенсоров для мембран Nafion<sub>(экструзия)</sub>. Это может быть связано с тем, что в случае получения мембран методом отливки макромолекулы располагаются менее плотно и система пор и каналов менее равномерна по размеру, чем в случае мембран, полученных методом экструзии.

Низкие значения времени установления ( $\leq 6$  мин), дрейфа ( $\leq 8$  мВ/ч) и относительного стандартного отклонения (6-9 % – для исходных мембран Nafion и МФ-4СК, 0.4-7 % – для модифицированных и обработанных образцов) отклика ПД-сенсоров в исследуемых растворах свидетельствуют о высокой стабильности их характеристик, даже при некотором снижении селективности мембран в результате обработки.

Для совместного определения ионов K<sup>+</sup>, Met<sup>-</sup> и Met<sup>±</sup> в щелочных растворах были выбраны два перекрестно чувствительных ПД-сенсора на основе мембран МФ-4СК (RH=95%, t<sub>го</sub>=90<sup>0</sup>С) и МФ-4СК (t<sub>го</sub>=120<sup>0</sup>С). Данные образцы обеспечивали наибольшую чувствительность одного ПД-сенсора к ионам K<sup>+</sup>, а другого – к ионам Met<sup>-</sup> и Met<sup>±</sup>, а также минимальную корреляцию между их откликами. Достигнута соизмеримая точность определения катионов и анионов в растворах Met<sup>+</sup> КОН.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-10036).*

### Список литературы

1. Ramanavičius A., Ramanavičienė A., Malinauskas A. // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51, № 27. P. 6025-6037.
2. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2016. Т. 6. № 1. С. 3-16. DOI 10.1134/S2218117216010089.

## Список устных докладов

### 1. ХРОМАТОГРАФИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

Буряк А.К., Кузнецова Е.С., Матюшин Д.Д.

### 2. БЕЗРЕАГЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ pH-КОРРЕКЦИИ ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Мельников С.С., Утин С.В., Ачох А.Р.,  
Етеревскова С.И.

### 3. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Карцова Л.А., Бессонова Е.А.

### 4. НОВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ 6-МЕТИЛХИНОЛИНА В КАЧЕСТВЕ НЕПОДВИЖНЫХ ЖИДКИХ ФАЗ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Шашков М.В., Сидельников В.Н.

### 5. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН И ПУЛЬСИРУЮЩИХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СКОРОСТИ МАССОПЕРЕНОСА И СНИЖЕНИЯ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ

Никоненко В.В., Андреева М.А., Зырянова С.В., Бутыльский Д.Ю.,  
Узденова А.М.

### 6. ПЕРЕГРЕТЫЕ РАСТВОРЫ В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ИОННОМ ОБМЕНЕ

Иванов В.А., Карпюк Е.А., Гаврилина О.Т., Каргов С.И.

### 7. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Красиков В.Д., Малахова И.И.

### 8. МИКРОФЛЮИДНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СРЕД

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И.

### 9. РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ АМФОЛИТОВ

Письменская Н.Д., Сарапулова В.В., Арзаняева Л.А., Клевцова А.В.,  
Кононенко Н.А.



10. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНОГО ОТ ВИРУСОВ ВЫСОКООЧИЩЕННОГО ИММУНОГЛОБУЛИНА G, КОМПЛЕКСНОГО ИММУНОГЛОБУЛИНОВОГО ПРЕПАРАТА (IgG +IgA+IGM) И ЦЕРУЛОПЛАЗМИНА ИЗ ОСАДКА “А” ПЛАЗМЫ КРОВИ

Карасев В.С., Бочкова О.П., Сарвин Н.А., Староверов С.М.

11. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ИОНООБМЕННЫХ МАТРИЦАХ В ПРОЦЕССАХ РЕДОКС-СОРБЦИИ

Кравченко Т.А., Полянский Л.Н.

12. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Милютин В.В., Каптаков В.О.

13. ХРОМАТОГРАФИЯ В КОНТРОЛЕ КОНТАМИНАНТОВ В ПИЩЕВОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Рудаков О.Б., Рудакова Л.В.

14. ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Шапошник В.А.

15. КИНЕТИКА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО МАССОПЕРЕНОСА И ВЫТЕСНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ФРОНТОВ ДВУХ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ-ИОНОВ В АВТОРСКОЙ БИ-ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ МОДЕЛИ МАТРИЦЫ НАНОКОМПОЗИТОВ В 6ТИ- КОМПОНЕНТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ СИСТЕМЕ

Калиничев А.И.

16. ИСПРАВИТЬ ИЛИ ПУСТЬ ВСЕ ОСТАЕТСЯ ТАК, КАК ЕСТЬ? О ПОДМЕНАХ В ОПИСАНИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Дейнека В.И.

17. КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕСЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Занозина И.И., Спиридонова И.В., Бабинцева М.В., Занозин И.Ю.

18. СИСТЕМАТИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ФИЛЬТРАЦИИ ШУМОВ

Каламбет Ю.А., Козьмин Ю., Самохин А.,

19. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ ТОКЕМ И CHROMOLITE ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РЗЭ И ТПЭ

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Милютин В.В.

20. СРЕДНИЙ МОЛЬНЫЙ СВОБОДНЫЙ ОБЪЕМ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Славинская Г.В.

21. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ В ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Евдокимова М.А.

22. ПЛАНАРНАЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Красиков В.Д., Малахова И.И., Беляев А.Н.

23. ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИНЕРТНЫМ ГИДРОФОБНЫМ МАТЕРИАЛОМ

Зырянова С.В., Письменская Н.Д.

24. ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ИЗ ПОРОШКА ИОНОМЕРА И ДОПАНТА

Прихно И.А., Сафронова Е.Ю.

25. СЭМ-ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ АНИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МА-40 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА СИЛЬНОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Яцев А.М., Акберова Э.М., Васильева В.И., Малыхин М.Д.

26. СИНТЕЗ И ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОТОНАКЦЕПТОРНЫМИ И ПРОТОНДОНОРНЫМИ ДОПАНТАМИ

Юрова П.А., Караванова Ю.А., Ярославцев А.Б.

27. ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ТОЛЩИНЫ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МНОГОЗАРЯДНЫЕ ИОНЫ

Гиль В.В., Мареев С.А., Никоненко В.В.

28. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОЙ СОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С ПРОТЕКАНИЕМ КОНКУРИРУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ

Хохлова О.Н.

29. ГРАФИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ ИЗ ПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Вигдорович В.И., Есина М.Н., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Жуковская Т.В.

30. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГЕНЕРАЦИИ НАТРИЙ-КАТИОНИТОВОГО ФИЛЬТРА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ УМЯГЧЕНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Калиниченко М. Ю.

31. СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Бутырская Е.В., Запрягаев С.А., Нечаева Л.С.

32. СОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА МЕТАЛЛ-ИОНООБМЕННЫМИ НАНОКОМПОЗИТАМИ

Крысанов В.А., Плотникова Н.В., Окушко А.И.

33. ИЗОТЕРМЫ ИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМАХ ВЫТЭСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.

34. СОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕРОД-СИЛИКАТНОМ СОРБЕНТЕ

Котов В.В., Горелова Е.И., Данилова Г.Н.

35. КОНКУРЕНТНАЯ СОРБЦИЯ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ГЛАУКОНИТЕ ИЗ ПЕРЕМЕШИВАЕМЫХ И ПРОТОЧНЫХ РАСТВОРОВ

Вигдорович В.И., Есина М.Н., Алехина О.В., Цыганкова Л.Е., Омутков М.С.

36. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ L- И D- АЛАНИНА НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Измайлова Е.А., Бутырская Е.В., Нечаева Л.С.

37. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ  
И ПОЛИМЕТИЛБИФЕНИЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СОРБЕНТА

Матюшин Д.Д., Буряк А.К.

38. СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С 3D  
ДЕФЕКТАМИ

Голощاپов Д.Л., Левицкий В.С., Леньшин А.С., Мараева Е.В.,  
Середин П.В., Тутов Е.А.

39. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ  
АНИОНОБМЕННИКОВ С ПРИВИТЫМИ ПОЛИАМИНАМИ ДЛЯ  
ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Затираха А.В., Щукина О.И., Огородников Р.Л., Смоленков А.Д.,  
Шпигун О.А.

40. КОВАЛЕНТНО-ПРИВИТЫЕ ПЕЛЛИКУЛЯРНЫЕ  
АНИОНООБМЕННИКИ С НОВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СЛОЯМИ

Ужель А.С., Затираха А.В., Горбовская А.В., Смоленков А.Д.,  
Шпигун О.А.

41. СОРБЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ  
ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ В  
ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Шолохова А.Ю., Савушкина Ю.А., Елисеева Т.В., Гончаров Е.Г.,  
Селеменев В.Ф.

42. НЕОБМЕННАЯ СОРБЦИЯ АМИНОКИСЛОТ И ИХ СМЕСЕЙ  
АНИОНООБМЕННИКАМИ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Трунаева Е.С., Хохлова О.Н.

43. ТВЁРДЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ (ТВЭКSY) – СОРБЕНТЫ ДЛЯ  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНИДОВ

Некрасова Н.А., Милютин В.В.

44. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМУ И  
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ И  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ В ОБРАЗЦАХ ВИН С ПРИМЕНЕНИЕМ  
НАНОИОНИТОВ

Поликарпова Д.А., Дзема Д.В., Карцова Л.А.

45. СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ СЕНСОРАМИ

Шапошник А.В., Сизаск Е.А., Звягин А.А., Чегерева К.Л.

46. ВЛИЯНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН NAFION И МФ-4СК НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ ПД-СЕНСОРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ  
ПРИРОДЫ АНАЛИТОВ И PH РАСТВОРА

Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В.

47. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУТАМИНА И ТРЕОНИНА В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ PH С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕКРЕСТНО  
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПД-СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН МФ-  
4СК, СОДЕРЖАЩИХ ДОПАНТЫ С ПРОТОНОДОНОРНЫМИ  
СВОЙСТВАМИ

Титова Т.С., Рыжих Е.И., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В.

48. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ  
ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
В ЖИДКОСТЯХ

Кривоносова И.А., Зяблов А.Н.

49. МУЛЬТИСЕНСОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН МФ-  
4СК, СОДЕРЖАЩИХ ДОПАНТЫ С ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМИ  
СВОЙСТВАМИ, ДЛЯ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ  
КАЛИЯ И РАЗЛИЧНЫХ ИОННЫХ ФОРМ ДИКАРБОНОВЫХ  
АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Денисова Т.С., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В.

50. СЕЛЕКТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГАРНОГО ГАЗА  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМ СЕНСОРОМ В НЕСТАЦИОНАРНОМ  
ТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ

Чегерева К.Л., Шапошник А.В., Звягин А.А., Москалев П.В.

51. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ

Бабаян И.И., Токмачев М.Г., Ферапонтов Н.Б.

52. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ИОНИТОВ НА СТЕПЕНЬ ИХ НАБУХАНИЯ В  
РАСТВОРАХ РАЗНОГО СОСТАВА

Агапов И.О., Ферапонтов Н.Б., Токмачев М.Г., Тробов Х.Т., Гагарин А.Н.

53. ТРАНСПОРТНО-СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ИОНООБМЕННЫХ  
МЕМБРАН ПОСЛЕ КОНТАКТА С ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИМИ  
РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Мельников С.С., Колот Д.Г., Носова Е.

54. ЯВЛЕНИЕ ДВУХ ПЕРЕХОДНЫХ ВРЕМЕН  
ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ  
НЕОДНОРОДНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН. ЭКСПЕРИМЕНТ  
И МОДЕЛЬ

Мареев С.А., Бутыльский Д.Ю., Ничка В.С., Небавский А.В.,  
Письменная Н.Д., Никоненко В.В.

55. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНОКИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫЕ  
МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ

Харина А.Ю., Елисеева Т.В., Тихая А.В.

56. КОМБИНАЦИЯ МЕТОДОВ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И  
ОКСИТЕРМОГРАФИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИНЦИПИАЛЬНО НОВОЙ  
ИНФОРМАЦИИ ОБ ОБЪЕКТЕ

Роговая И.В.

57. ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕТАЦИАНИНОВ АМАРАНТА

Тыняная И.И., Дейнека В.И., Дейнека Л.А.

58. ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА  
СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ПОЛЯРНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ  
ПРЕПАРАТОВ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ И ГИДРОФИЛЬНОЙ  
ХРОМАТОГРАФИИ

Сомова В.Д., Бессонова Е.А., Карцова Л.А.

59. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРОГЕНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ  
ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ

Олейниц Е.Ю., Базарова А.Ю., Дейнека В.И.

60. ПРЯМОЙ ПАРОФАЗНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ  
АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ И РАЗРАБОТКИ МЕТОДОВ  
СТАНДАРТИЗАЦИИ

Ермакова Н.В., Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Сидорова А.В.

61. ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТО-ДЕСОРБЦИОННЫХ МИКРОСИСТЕМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БИОМАРКЕРОВ В ВЫДЫХАЕМОМ ВОЗДУХЕ  
Платонов И.А., Колесниченко И.Н., Новикова Е.А., Мышенцева Ю.Б.

62. ИМИДАЗОЛЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – РЕАГЕНТЫ ДЛЯ КОВАЛЕНТНОГО ПОКРЫТИЯ КВАРЦЕВОГО КАПИЛЛЯРА ПРИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАТЕХОЛАМИНОВ  
Кравченко А.В., Колобова Е.А., Карцова Л.А.

63. РЕАЛИЗАЦИЯ ИДЕЙ М.М.СЕНЯВИНА В ОБЛАСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
Долгоносков А.М., Колотилина Н.К., Прудковский А.Г.

64. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ИНТЕГРАЛЬНО-СОРБЦИОННОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ЗАЛПОВЫХ СБРОСОВ  
Звезденкова Г.А., Веницианов Е.В.

65. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕИОНИЗАЦИИ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ СОРБЦИИ НА АЭРОГЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ  
Тихонов Н.А.

66. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В СОРБЕНТЕ ПРИ ИОННОМ ОБМЕНЕ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СОРБЦИИ  
Прудковский А.Г., Хамизов Р.Х.

67. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОРБЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ  
Свешникова Д.А., Хамизов Р.Х.

68. АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ В СЛУЧАЕ СМЕШАННОЙ ДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКИ  
Прудковский А.Г.

69. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-ХЕЛАТНОЙ АДСОРБЦИИ НА ОСНОВЕ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОЙ СРЕДЕ  
Даринский Б.М., Селеменев В.Ф., Семенов А.М.

70. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОЛИМЕРОВ НА РАЗМЕР И МОРФОЛОГИЮ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРОКСИАПАТИТА В МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ В ХОДЕ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Ткачев А.Г., Кузнецов Н.Т.

71. СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ФОСФАТА ТИТАНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА

Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Рыжук Н.Л.

72. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ОСНОВЕ АССОЦИИРОВАННОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА И  $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Тугарёва Д.А., Онучак Л.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С.

73. СОХРАННОСТЬ АНТОЦИАНОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

Сидоров А.Н., Дейнека В.И.

74. ПЛАНАРНЫЕ МИКРОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ КОЛОНКИ

Платонов И.А., Платонов Вл.И., Платонов Вал.И., Горюнов М.Г.

75. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Доронин А.Г., Дейнека В.И.

76. СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА АНТОЦИАНОВ НА ПРЕПАРАТИВНОМ УРОВНЕ

Кульченко Я.Ю., Дейнека В.И.



## Список стендовых докладов

77. ДИФФУЗИОННЫЕ ПОГРАНИЧНЫЕ СЛОИ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ С КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ МК-40 ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Акберова Э.М.

78. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОЛЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Акберова Э.М., Колганов В.И., Коротков Д.В.

79. ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Артамонова М.Н., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Новикова Л.А., Бельчинская Л.И.

80. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИОНИТА НА ПОГЛОЩЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ИОНОВ НИКЕЛЯ (II)

Астапов А.В., Перегудов Ю.С., Тимкова А.В., Александров П.А.

81. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Занозина И.И., Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Занозин И.Ю.

82. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ СОРБЦИИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ АМИНОКИСЛОТ И МИНЕРАЛЬНЫХ ИОНОВ

Башлыкова О.Ю., Хохлова О.Н., Васильева Е.Е., Хохлов В.Ю.

83. ПЕРСПЕКТИВЫ ИОНООБМЕННОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ АМИНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Бондарева Л.П., Ильина А.Ю., Русина Е.В.

84. ОПИСАНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ В КОНЦЕНТРИРУЮЩИХ ПАТРОНАХ

Бондарева Л.П., Загоруйко Е.А., Чесноков А.И.

85. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГОМОГЕННОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ *in situ*

Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Ларше К., Даммак Л., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.

86. ИЗУЧЕНИЕ МАРШРУТА КАСКАДНОЙ РЕАКЦИИ 1,2-ДИАМИНО-4-ФЕНИЛИМИДАЗОЛА, 1,3-ЦИКЛОГЕКСАНДИОНА И ОРТОФОРМИАТА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Вандышев Д.Ю., Шихалиев Х.С., Потапов А.Ю.

87. ВЛИЯНИЕ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕЖЁСТКИХ МОЛЕКУЛ

Варфоломеева В.В., Терентьев А.В.

88. КИНЕТИКА СОРБЦИИ ГИДРОХЛОРИДА ПИРИДОКСИНА НА ГЛАУКОНИТЕ

Василенко М.С., Крысанова Т.А., Котова Д.Л., Миляев А.С.

89. АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН СМ PES С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ ИОНООБМЕННИКА МЕТОДАМИ РЭМ И АСМ

Васильева В.И., Акберова Э.М., Кожухова Е.Ю., Яцев А.М., Новак Л., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.

90. ПОДГОТОВКА ПРОБ ВИН И ВИНМАТЕРИАЛОВ НА КАТИОНИТАХ ДЛЯ ВЭЖХ-АНАЛИЗА АНТОЦИАНОВ

Васияров Г.Г., Дробь А.А., Титова Е.В., Староверов С.М.

91. ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Мещерякова А.В., Поликарпов А.П., Шункевич А.А.

92. БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА ФЕНИЛАЛАНИНА ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОМ ДИАЛИЗЕ ЕГО ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Голева Е.А., Васильева В.И., Карпенко М.С.

93. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОФИЛИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ КОНТАКТА С ФЕНИЛАЛАНИНОМ

Голева Е.А., Абрамова Е.О., Костылев Д.В., Смагин М.А.

94. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА РИСПЕРИДОНА И ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Голубицкий Г.Б., Владимирова Е.В., Островский К.П.

95. ЭФФЕКТЫ ГИДРОФОБНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОЙ СОРБЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ АНИОНООБМЕННИКАМИ

Дмитриева В.Е., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю.

96. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (III) И НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ЖИДКИХ АНИОНООБМЕННИКОВ И ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

Дубровина В.А., Ньюхалова А.А., Симонова Т.Н.

97. ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕВОЛОКНА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БИОСОВМЕСТИМЫМ ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ

Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В., Ткачев А.Г., Кузнецов Н.Т.

98. ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА, ХИТОЗАНА И ОКСИДА ГРАФЕНА ПРИ СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ В СИСТЕМЕ  $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-(C}_6\text{H}_11\text{NO}_4\text{)}_n\text{-ГО (250С)}$

Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Ткачев А.Г., Кузнецов Н.Т.

99. ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА НА ХАРАКТЕР ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ГИДРОКСИАПАТИТОМ КАЛЬЦИЯ

Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Орлов М.А., Шелехов Е.В., Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселёв М.Р., Матвеев В.В., Захарова Т.В., Ткачев А.Г., Кузнецов Н.Т.

100. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ МОЛИБДЕНОМ ХИТОЗАН-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ДИНАМИКУ СОРБЦИИ МЫШЬЯКА (V) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Полякова Н.В., Баринев Н.Н.

101. ДИФФУЗИЯ АМИНОКИСЛОТЫ И МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ ЧЕРЕЗ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Кабанова В.И., Бойкова И.Ю., Ланцузская Е.В., Елисеева Т.В.

102. СРАВНЕНИЕ ТРАДИЦИОННОЙ И НЕПРЕРЫВНОЙ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПЕПТИДОВ

Кирьянов А.Ю., Карасев В.С., Салионов Д.С., Староверов С.М.

103. ТРАНСПОРТ ИОНОВ АММОНИЯ И НИТРАТ-ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Козадерова О.А., Ким К.Б., Нифталиев С.И.

104. КОНКУРЕНТНАЯ СОРБЦИЯ Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ НА СИЛИКАГЕЛЯХ С ГИДРАЗОННЫМИ И АЗОГИДРАЗОННЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Коншина Дж.Н., Коншин В.В.

105. СИНТЕЗ, ИОНООБМЕННЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО КРЕМНЕЗЕМА

Котельникова Т.А.

106. СОРБЦИЯ  $\alpha$ -ТОКОФЕРОЛА И  $\beta$ -КАРОТИНА МЕЗОПОРИСТЫМИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ ТИПА МСМ-41

Крижановская О.О., Иншакова В.В., Карпов С.И., Селеменев В.Ф., Шаталов Г.В., Roessner F.

107. АНАТОМИЯ ПРОЯВЛЕНИЯ ФАКТОРА ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ СВЕРХЭКВИВАЛЕНТНОМ ОБМЕНЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ НА СИЛЬНОДИССОЦИИРУЮЩИХ ИОНИТАХ

Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф.

108. ФЕНОМЕНОЛОГИЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЧНО  
ДИССОЦИИРУЮЩЕГО ИОНИТА ИЗ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ  
ДОННАНОВСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА  
Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф., Кузьминых О.Г.

109. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО  
СВОЙСТВАМИ СУПЕРАБСОРБЕНТА И ИХ ВЛАГОПОГЛОЩАЮЩИЕ  
СВОЙСТВА  
Кузнецов В.А., Лавлинская М.С., Останкова И.В., Селеменев В.Ф.,  
Семенов В.Н., Лукин А.Л.

110. ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ АНИОНОАКТИВНОГО ПАВ НЕКАЛЯ  
НИЗКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ  
Куренкова О.В.

111. ОСОБЕННОСТИ ДЕСОРБЦИИ НЕКАЛЯ ИЗ АНИОНИТОВ  
НА СТИРОЛЬНОЙ МАТРИЦЕ  
Куренкова О.В.

112. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ХИМИЧЕСКИХ  
МАРКЕРОВ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
УГЛЕВОДОРОДОВ  
Левкина В.В., Толмачева Н.Г., Пирогов А.В., Шпигун О.А.

113. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛЯРНО-  
ИМПРИНТИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА  
Као Ньят Линь, Зяблов А.Н.

114. ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПРОТОНИРОВАННОГО АНИЛИНА  
ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНОЙ  
Лоза Н.В., Лоза С.А., Кононенко Н.А.

115. КИНЕТИКА СОРБЦИИ ТРИТЕРПЕНОВОГО САПОНИНА  
ПРИРОДНЫМИ ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ  
Мироненко Н.В., Смусева С.О., Коцарева Т.В., Селеменев В.Ф.

116. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ  
ТРИТЕРПЕНОВОГО САПОНИНА ПРИРОДНЫМИ  
ЭНТЕРОСОРБЕНТАМИ В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ  
Мироненко Н.В., Смусева С.О., Коцарева Т.В., Селеменев В.Ф.

117. СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА МАСЛА СЕМЯН МОМОРДИКИ  
КОХИНХИНСКОЙ

Нгуен Ван Ань, Дейнека В.И., Дейнека Л.А.

118. ТЕРМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СЛОИСТОЙ  
СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МАГАДИИТА

Нефедова Т.Н., Рёсснер Ф., Кроетер Дж., Селеменев В.Ф.

119. СОВРЕМЕННЫЕ ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ  
ПРОБ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ К АНАЛИЗУ

Никитченко Н.В., Платонов И.А., Павлова Л.В., Дмитриева А.Ю.

120. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ПЛОДОВ ЧЕРНОПЛОДНОЙ РЯБИНЫ В СРЕДЕ  
СУБКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Никитченко Н.В., Дмитриева А.Ю., Платонов И.А., Павлова Л.В.

121. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ГАЗОВ ПРОЦЕССА  
ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ В УСЛОВИЯХ  
СОНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Никитченко Н.В., Красников П.Е., Пименов А.А.

122. SURFACE BASICITY OF NATURAL AND ACTIVATED  
CLINOPTILOLITE DETERMINED BY INVERSE  
THERMOPROGRAMMED DESORPTION OF CO<sub>2</sub>

Novikova L.A., Belchinskaya L.I., Khodosova N.A., Roessner F., Maas F.

123. НОВЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
МЕТАЛЛОРЕЗИНЫ

Платонов И.А., Новикова Е.А., Тупикова Е.Н., Колесниченко И.Н.,  
Муханова И.М.

124. ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В СЛЮНЕ  
ДЛЯ МОНИТОРИНГА ХРОНИЧЕСКОГО ГАСТРОДУОДЕНИТА  
МЕТОДОМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Платонов И.А., Павлова Л.В.

125. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ  
АНТИОКСИДАНТОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЪЕКТАХ АНАЛИЗА

Подолина Е.А., Рудаков О.Б.

126. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ

Полунина И.А., Полунин К.Е., Ларин А.В.

127. ПЕРЕКРЕСТНО ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПД-СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ  
ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН NAFION И МФ-4СК, ОБРАБОТАННЫХ  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ  
ВЛАЖНОСТИ, ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ

С ПРОТОНОАКЦЕПТОРНЫМ РАДИКАЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
Рыжкова Е.А., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Караванова Ю.А.,  
Бобрешова О.В.

128. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ  
ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В НА ПОВЕРХНОСТИ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТОГО МИКРОДИСПЕРСНОГО  
ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Рычкова С.А., Ланин С.Н.

129. К ВОПРОСУ О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА  
САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
СИЛЬНОФЛУКТУИРУЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Сидоренко О.Е., Шестаков А.С.

130. ДИНАМИЧЕСКОЕ СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕЗОПОРИСТЫМИ  
МАТЕРИАЛАМИ ТИПА МСМ-41

Синяева Л.А., Карпов С.И., Беланова Н.А., Селеменев В.Ф., Roessner F.

131. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕВОМИЦЕТИНА В ПРОДУКТАХ ЖИВОТНОГО  
ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ  
ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Скрылева К.Г., Соболева И.Г.

132. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГХ-МС АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ  
РЕАКЦИЙ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛКАНОЛАМИДОВ  
НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Столповская Н.В., Шихалиев Х.С., Зорина А.В., Фалалеев А.В.,  
Крысин М.Ю., Чуприн С.Ю.

133. СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТНО-  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ

Тутов Е.А., Голощاپов Д.Л., Гребенкин С.Д., Артамонова О.В.

134. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОПУТНО ДОБЫВАЕМЫХ ВОД ПЛАТФОРМЫ ПИЛЬТУН – АСТОХСКАЯ - А, О. САХАЛИН

Трухин И.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В.

135. НОРМАЛЬНО-ФАЗОВАЯ ВЭЖХ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ВИТАМИНИЗИРОВАННЫХ ПИЩЕВЫХ СМЕСЯХ

Филимонов В.Н.

136. НЕСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СИЛИКАГЕЛИ - КАК НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В ОФ ВЭЖХ СИСТЕМАХ

Филимонов В.Н., Денисова Л.В.

137. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ E102, E122, E131 В БЕЗАЛКОГОЛЬНЫХ НАПИТКАХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СЕНСОРАМИ

Хальзова С.А., Кривоносова Д.А., Зяблов А.Н.

138. ПРИМЕНЕНИЕ КАСКАДНОГО ДОКИНГА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМА АДСОРБЦИОННОЙ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИНУЛИНАЗЫ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Холявка М.Г., Кондратьев М.С., Артюхов В.Г.

139. СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ, И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Шафигулин Р.В., Филимонов Н.С., Филиппова Е.О., Буланова А.В.

140. ПЕРЕНОС ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ В СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Шельдешов Н.В., Лебедев К.А.

141. ОСОБЕННОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ АМИЛОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ НА ГРАНУЛЬНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ ИОНООБМЕННИКАХ

Шкутина И.В., Стоянова О.Ф., Селеменев В.Ф.



142. ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ  
ВЕЩЕСТВ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКЕ

Эльтеков А.Ю., Буряк А.К.

143. РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ  
НА ПЛАСТИНАХ И В КОЛОНКЕ

Эльтеков А.Ю., Эльтекова Н.А., Эльтеков Ю.А.

144. МЕЖФАЗНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ  
РАЗНОЗАРЯДНЫХ АНИОННЫХ ФОРМ МАРГАНЦА, ХРОМА  
И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖИДКИМИ АНИОНООБМЕННИКАМИ  
И ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Юрчило С.А., Симонова Т.Н.

145. ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ОФ ВЭЖХ

Ядрова А.А., Шафигулин Р.В., Голов А.А., Буланова А.В.

146. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ И УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ  
МЕМБРАН NAFlON И МФ-4СК НА РЕЗУЛЬТАТЫ СОВМЕСТНОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ КАЛИЯ, АНИОНОВ И ЦВИТТЕРИОНОВ  
МЕТИОНИНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМ  
ПД-СЕНСОРОВ

Янкина К.Ю., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Бобрешова О.В.

## Авторский указатель

### В

Belchinskaya L.I.:  
Бельчинская Л.И., 293

### К

Khodosova N.A.:  
Ходосова Н.А., 293

### М

Maas F., 293

### Н

Novikova L.A.: Новикова Л.А., 293

### Р

Roessner F., 255, 293, 311;  
Рёсснер Ф., 286

### А

Абрамова Е.О., 224  
Агапов И.О., 127  
Акберова Э.М., 63, 188, 191, 215  
Александров П.А., 195  
Алехина О.В., 88  
Алиев А.Д., 170, 233, 236, 239  
Андреева М.А., 18  
Арзаняева Л.А., 27  
Артамонова М.Н., 194  
Артамонова О.В., 318  
Артюхов В.Г., 331  
Арутюнов Ю.И., 146  
Астапов А.В., 195  
Ачох А.Р., 13

### Б

Бабаян И.И., 124  
Бабинцева М.В., 49, 196  
Базарова А.Ю., 143

Баринов Н.Н., 242  
Башлыкова О.Ю., 199  
Беланова Н.А., 311  
Бельчинская Л.И., 194  
Беляев А.Н., 58  
Бессонова Е.А., 16, 141  
Бобрешова О.В., 111, 115, 120,  
304, 350  
Бойкова И.Ю., 245  
Бондарева Л.П., 201, 203  
Бочкова О.П., 30  
Буланова А.В., 335, 347  
Буряк А.К., 10, 94, 341  
Бутыльский Д.Ю., 18, 132, 206  
Бутырская Е.В., 78, 91

### В

Вандышев Д.Ю., 208  
Варфоломеева В.В., 211  
Василенко М.С., 214  
Васильева В.И., 63, 215, 221  
Васильева Е.Е., 199  
Васияров Г.Г., 218  
Веницианов Е.В., 152  
Вигдорович В.И., 72, 88  
Владимирова Е.В., 226  
Войт А.В., 242  
Воронюк И.В., 219

### Г

Гаврилина О.Т., 21  
Гагарин А.Н., 127  
Герасимова Л.Г., 173  
Гиль В.В., 67  
Голева Е.А., 221, 224  
Голов А.А., 347  
Голощупов Д.Л., 97, 318  
Голубицкий Г.Б., 226  
Гончаров Е.Г., 102  
Горбовская А.В., 101  
Горелова Е.И., 85

Гребенкин С.Д., 318

## Д

Даммак Л., 206, 362  
 Данилова Г.Н., 85  
 Даринский Б.М., 168  
 Дейнека В.И., 46, 139, 143, 179, 181, 184, 283  
 Дейнека Л.А., 139, 283  
 Демина Л.И., 170, 233, 236, 239  
 Денисова Л.В., 326  
 Денисова Т.С., 120  
 Дзема Д.В., 107  
 Дмитриева А.Ю., 288, 291  
 Дмитриева В.Е., 229  
 Долгоносоев А.М., 151  
 Доронин А.Г., 181  
 Дробь А.А., 218  
 Дубровина В.А., 231

## Е

Евдокимова М.А., 56  
 Ежова Ж.А., 170, 233, 236, 239  
 Елисеева Т.В., 102, 134, 219, 245  
 Ермакова Н.В., 146  
 Есина М.Н., 72, 88  
 Етеревская С.И., 13

## Ж

Жуковская Т.В., 72

## З

Заболоцкий В.И., 13, 215, 336  
 Загорюлько Е.А., 203  
 Задорожный П.А., 321  
 Занозин И.Ю., 49, 196  
 Занозина И.И., 49, 196  
 Запрягаев С.А., 78  
 Затираха А.В., 100, 101  
 Захаров Н.А., 170, 233, 236, 239  
 Захарова Т.В., 233, 239  
 Звезденкова Г.А., 152

Звягин А.А., 108, 122

Земскова Л.А., 242

Зорина А.В., 315

Зырянова С.В., 18, 59

Зяблов А.Н., 117, 272, 329

## И

Иванов В.А., 21  
 Измайлова Е.А., 91  
 Ильина А.Ю., 201  
 Иншакова В.В., 255

## К

Кабанова В.И., 245  
 Каламбет Ю.А., 50  
 Калиничев А.И., 43  
 Калиниченко М.Ю., 75  
 Као Ньят Линь, 272  
 Капралова Т.С., 176  
 Каптаков В.О., 34  
 Караванова Ю.А., 65, 304  
 Карасев В.С., 30, 247  
 Каргов С.И., 21  
 Карпенко М.С., 221  
 Карпов С.И., 255, 311  
 Карпюк Е.А., 21  
 Карцова Л.А., 16, 107, 141, 150  
 Ким К.Б., 248  
 Кирьянов А.Ю., 247  
 Киселёв М.Р., 170, 233, 236, 239  
 Клевцова А.В., 27  
 Коваль Е.М., 170, 233, 236, 239  
 Кожухова Е.Ю., 215  
 Козадерова О.А., 248  
 Козлитин Е.А., 83  
 Козьмин Ю., 50  
 Колганов В.И., 191  
 Колесниченко И.Н., 149, 295  
 Колобова Е.А., 150  
 Колот Д.Г., 129  
 Колотилина Н.К., 151  
 Кононенко Н.А., 27

Кондратьев М.С., 331  
 Кононенко Н.А., 275  
 Коншин В.В., 251  
 Коншина Дж.Н., 251  
 Коротков Д.В., 191  
 Костылев Д.В., 224  
 Котельникова Т.А., 253  
 Котов В.В., 85  
 Котова Д.Л., 194, 214, 361  
 Коцарева Т.В., 277, 280  
 Кравченко А.В., 150  
 Кравченко Т.А., 31  
 Красиков В.Д., 24, 58  
 Красников П.Е., 292  
 Кривоносова Д.А., 329  
 Кривоносова И.А., 117  
 Крижановская О.О., 255  
 Кроетер Дж., 286  
 Крысанов В.А., 80  
 Крысанова Т.А., 194, 214, 361  
 Крысин М.Ю., 315  
 Кузнецов В.А., 263  
 Кузнецов Н.Т., 170, 233, 236, 239  
 Кузнецова Е.С., 10  
 Кузьминых В.А., 257, 260  
 Кузьминых О.Г., 260  
 Кульченко Я.Ю., 184  
 Кураева Ю.Г., 56, 176, 354, 360  
 Куренкова О.В., 265, 268

### Л

Лавлинская М.С., 263  
 Ланин С.Н., 307  
 Ланцузская Е.В., 245  
 Ларин А.В., 300  
 Ларше К., 206, 362  
 Лебедев К.А., 215, 336  
 Левицкий В.С., 97  
 Левкина В.В., 271  
 Леньшин А.С., 97  
 Лоза Н.В., 275  
 Лоза С.А., 275  
 Лукин А.Л., 263

### М

Малахова И.И., 24, 58  
 Малыхин М.Д., 63  
 Мараева Е.В., 97  
 Мареев С.А., 67, 132, 206  
 Маслова М.В., 173  
 Матвеев В.В., 170, 233, 236, 239  
 Матюшин Д.Д., 10, 94  
 Мельников С.С., 13, 129  
 Мещерякова А.В., 219  
 Милютин В.В., 34, 50, 105  
 Миляев А.С., 214  
 Мироненко Н.В., 277, 280  
 Муханова И.М., 295  
 Мышенцева Ю.Б., 149

### Н

Нгуен Ван Ань, 283  
 Небавский А.В., 132  
 Некрасова Н.А., 105  
 Нефедова Т.Н., 286  
 Нечаева Л.С., 78, 91  
 Никитченко Н.В., 288, 291, 292  
 Никоненко В.В., 18, 67, 132, 206  
 Нифталиев С.И., 248  
 Ничка В.С., 132  
 Новак Л., 215  
 Новикова Е.А., 149, 295  
 Новикова Л.А., 194  
 Носова Е., 129  
 Нюхалова А.А., 231

### О

Огородников Р.Л., 100  
 Окушко А.И., 80, 355  
 Олейниц Е.Ю., 143  
 Омутков М.С., 88  
 Онучак Л.А., 56, 146, 176  
 Орлов М.А., 170, 233, 236, 239  
 Останкова И.В., 263  
 Островский К.П., 226

## П

Павлова Л.В., 288, 291, 297  
 Паршина А.В., 111, 115, 120, 304, 350  
 Перегудов Ю.С., 195  
 Пименов А.А., 292  
 Пирогов А.В., 271  
 Письменная Н.Д., 27, 59, 132, 206  
 Платонов Вал.И., 26, 181  
 Платонов Вл.И., 26, 181  
 Платонов И.А., 26, 149, 181, 288, 291, 295, 297  
 Плотникова Н.В., 80  
 Подолина Е.А., 299  
 Поликарпов А.П., 219  
 Поликарпова Д.А., 107  
 Полуниин К.Е., 300  
 Полунина И.А., 300  
 Полякова Н.В., 242  
 Полянский Л.Н., 31  
 Потапов А.Ю., 208  
 Прихно И.А., 61  
 Прудковский А.Г., 151, 159, 165

## Р

Роговая И.В., 137  
 Рудаков О.Б., 4, 37, 299  
 Рудакова Л.В., 37  
 Русина Е.В., 201  
 Рыжих Е.И., 115  
 Рыжкова Е.А., 304  
 Рыжук Н.Л., 173  
 Рычкова С.А., 307

## С

Савушкина Ю.А., 102  
 Салионов Д.С., 247  
 Самохин А., 50  
 Сарапулова В.В., 27  
 Сарвин Н.А., 30  
 Сафронова Е.Ю., 61, 111, 115, 120, 304, 350

Свешникова Д.А., 162  
 Селеменев В.Ф., 4, 102, 168, 255, 257, 260, 263, 277, 280, 286, 311, 339  
 Семенов А.М., 168  
 Семенов В.Н., 263  
 Середин П.В., 97  
 Сидельников В.Н., 17  
 Сидоренко О.Е., 308  
 Сидоров А.Н., 179  
 Сидорова А.В., 146  
 Сизаск Е.А., 108  
 Симонова Т.Н., 231, 345  
 Синяева Л.А., 311  
 Скрылева К.Г., 314  
 Славинская Г.В., 53  
 Смагин М.А., 224  
 Смоленков А.Д., 100, 101  
 Смусева С.О., 277, 280  
 Соболева И.Г., 314  
 Сомова В.Д., 141  
 Спиридонова И.В., 49, 196  
 Староверов С.М., 30, 218, 247  
 Столповская Н.В., 315  
 Стоянова О.Ф., 339  
 Суховерхов С.В., 321

## Т

Терентьев А.В., 211  
 Тимкова А.В., 195  
 Титова Е.В., 218  
 Титова Т.С., 115  
 Тихая А.В., 134  
 Тихонов Н.А., 156  
 Ткачев А.Г., 170, 233, 236, 239  
 Токмачев М.Г., 124, 127  
 Толмачева Н.Г., 271  
 Тробов Х.Т., 127  
 Трунаева Е.С., 104, 229  
 Трухин И.С., 321  
 Тугарёва Д.А., 176  
 Тупикова Е.Н., 295  
 Тутов Е.А., 97, 318

Тыняная И.И., 139

**У**

Ужель А.С., 101

Узденова А.М., 18

Утин С.В., 13

**Ф**

Фалалеев А.В., 315

Ферапонтов Н.Б., 124, 127

Филимонов В.Н., 324, 326

Филимонов Н.С., 335

Филиппова Е.О., 335

Фирсова Л.А., 50, 83

**Х**

Хальзова С.А., 329

Хамизов Р.Х., 159, 162

Харина А.Ю., 134

Харитонов О.В., 50, 83

Холявка М.Г., 331

Хохлов В.Ю., 199, 229

Хохлова О.Н., 70, 104, 199, 229

**Ц**

Цыганкова Л.Е., 72, 88

**Ч**

Чегерева К.Л., 108, 122

Чесноков А.И., 203

Чуприн С.Ю., 315

**Ш**

Шапошник А.В., 108, 122

Шапошник В.А., 4, 40

Шаталов Г.В., 255

Шафигулин Р.В., 335, 347

Шашков М.В., 17

Шелехов Е.В., 170, 233, 236, 239

Шель Н.В., 72

Шельдешов Н.В., 13, 336, 352, 368

Шестаков А.С., 308

Шихалиев Х.С., 208, 315

Шкутина И.В., 339

Шлык Д.Х., 242

Шолохова А.Ю., 102

Шпигун О.А., 100, 101, 271

Шункевич А.А., 219

**Щ**

Щукина О.И., 100

**Э**

Эльтеков А.Ю., 341, 343

Эльтеков Ю.А., 343

Эльтекова Н.А., 343

**Ю**

Юрова П.А., 65

Юрчило С.А., 345

**Я**

Ядрова А.А., 347

Янкина К.Ю., 350

Ярославцев А.Б., 65

Яцев А.М., 63, 215

*Научное издание*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ИОНООБМЕННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ «ИОНИТЫ-2017»**

Материалы XV Международной научно-практической конференции,  
посвященной 115-летию открытия хроматографии  
и 100-летию Воронежского государственного университета  
(г. Воронеж, 13–17 сентября 2017 г.)

Издание публикуется в авторской редакции  
и авторском наборе

Подписано в печать 25.08.2017. Формат 60×84/8.  
Усл. печ. л. 43,71. Тираж 100 экз. Заказ 209.

ООО Издательско-полиграфический центр «Научная книга»  
394030, г. Воронеж, ул. Средне-Московская, 32е, оф. 3  
Тел. +7 (473) 200-81-02, 200-81-04  
<http://www.n-kniga.ru>. E-mail: [zakaz@n-kniga.ru](mailto:zakaz@n-kniga.ru)

Отпечатано в типографии ООО ИПЦ «Научная книга»  
394026, г. Воронеж, Московский пр-т, 11б  
Тел. +7 (473) 220-57-15  
<http://www.n-kniga.ru>. E-mail: [typ@n-kniga.ru](mailto:typ@n-kniga.ru)