

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 6, 2022

## Физико-химические процессы на межфазных границах

- Аккумуляция паров сжиженного природного газа в пористых углеродных структурах  
*А. В. Фомичев, И. Е. Меньщиков, Е. М. Стриженов, А. А. Фомкин, А. Е. Гринченко, А. В. Школин* 563
- Сорбционные свойства свежесажденного гидроксида железа(III) в отношении ионов никеля.  
Часть I. Механизм и эффективность сорбционного процесса  
*О. Д. Линников, И. В. Родина* 574
- Тепловые эффекты в смесях борной кислоты с некоторыми полимерами и низкомолекулярными неорганическими веществами после пластического деформирования под высоким давлением  
*В. А. Жорин, М. Р. Киселев, А. В. Грачев, В. Ю. Бычков, Н. В. Авраменко, А. М. Парфенова, В. А. Котенев* 583
- Образование и распад кластерных частиц при ионизации в полях высокой напряженности  
*И. С. Пыцкий, Е. С. Кузнецова, А. К. Буряк* 594
- Химический состав приповерхностного слоя металлических подложек по данным РФЭС и его влияние на физико-механические свойства акриловых полимеров  
*Т. Р. Асламазова, О. Д. Графов, В. А. Котенев* 600

## Методы изучения физико-химических систем

- Применение ТСХ/МАЛДИ для идентификации и разделения моно- и дизамещенных нитробензойных кислот  
*И. В. Миненкова, И. С. Пыцкий, А. К. Буряк* 609
- Выявление гидратации сорбатов на основании зависимости их параметров удерживания в обращенно-фазовой ВЭЖХ от содержания органического компонента элюента  
*И. Г. Зенкевич, Д. А. Никитина, А. Деруши* 616
- Изучение адсорбционных свойств мезопористых силикагелей, допированных лантаном, модифицированных никелем и серебром, методом газовой хроматографии  
*А. А. Токранов, Е. О. Токранова, Р. В. Шафигулин, А. В. Буланова* 623
- Изучение сорбции некоторых бензимидазолов на сверхсшитом полистироле из растворов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, методом ОФ ВЭЖХ  
*В. М. Разницына, Р. В. Шафигулин, А. В. Буланова* 630
- Особенности хроматографической эффективности адсорбентов на основе энантиоморфных кристаллов ретгерсита в условиях жидкостной хроматографии  
*Ю. Ф. Шарафутдинова, Э. В. Белоногов, В. Ю. Гуськов* 638
- Возможности хроматографии в исследовании адсорбционных свойств металлоорганических каркасных структур и композитов на их основе  
*Б. Р. Сайфутдинов* 643
- Строение поверхности “мономерных” и “полимерных” обращенных стационарных фаз и механизмы разделения каротиноидов  
*В. И. Дейнека, Т. Г. Буржинская, Л. А. Дейнека* 649

Газохроматографическое изучение углеродного адсорбента на основе бислая  
“жидкий кристалл–незамещенный  $\beta$ -циклодекстрин”

*К. А. Копытин, Ю. О. Савельева, И. Е. Тарабанько, А. В. Гапчина, Л. А. Онучак*

654

Сорбционные свойства и энантиоселективность бинарного сорбента на основе ионной  
жидкости и частично метилированного  $\beta$ -циклодекстрина

*Ю. Г. Кураева, Л. А. Онучак, Т. С. Капралова*

660

---

### **Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия**

Исследование адсорбционных свойств поверхности наноалмаза после жидкофазного окисления

*Д. И. Ярыкин, В. Ю. Конюхов, Р. С. Гегова, Б. В. Спицын*

667

---

---

---

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

---

---

**АККУМУЛИРОВАНИЕ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА  
В ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ**

© 2022 г. А. В. Фомичев<sup>1, 2</sup>, И. Е. Меньшиков<sup>1, \*</sup>, Е. М. Стриженов<sup>1, 2</sup>,  
А. А. Фомкин<sup>1</sup>, А. Е. Гринченко<sup>1</sup>, А. В. Школин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,  
Ленинский пр-т, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
2-я Бауманская ул., 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

\*e-mail: i.menshchikov@phycbe.ac.ru

Поступила в редакцию 22.08.2022 г.

После доработки 08.09.2022 г.

Принята к публикации 22.09.2022 г.

Исследована возможность эффективного адсорбционного аккумулирования паров сжиженного природного газа метана (СПГ) с применением углеродных пористых структур. Для оценки эффективности аккумулирования основного компонента природного газа метана на основе Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина проведен расчет структурно-энергетических и адсорбционных характеристик модельных углеродных адсорбентов со щелевидными порами разной ширины по метану в докритической области температур 120, 150, 178 и 293 К и давлениях до 6.0 бар. Полученные результаты сопоставлены с показателями адсорбционной активности реальных микропористых углеродных адсорбентов. На основе результатов моделирования выбрана оптимальная структура модельного адсорбента для аккумулирования паров СПГ и для нее выполнен расчет удельных объемных характеристик и дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции.

*Ключевые слова:* микропористые адсорбенты, аккумулирование газов, сжиженный природный газ, метан, докритические температуры

**DOI:** 10.31857/S0044185622060067

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Крупные месторождения нефти постепенно приходят к истощению, что влечет за собой необходимость поиска новых месторождений на труднодоступных территориях и применения все более сложных и капиталоемких технологий ее добычи [1]. При этом использование традиционных видов топлива на основе нефтепродуктов, ископаемого угля, древесины имеет негативные экологические последствия — они приводят к выбросу парникового углекислого газа, углеводородов, формальдегидов, оксидов азота, серы и ее диоксида, отходов, содержащих тяжелые металлы [2]. В связи с этим возникает актуальная проблема поиска перехода на новые источники энергии.

К наиболее перспективным видам топлива относят газовые энергоносители, такие как водород и природный газ (метан), так как их использование в энергоустановках и двигателях внутреннего сгорания технически реализовано с высоким КПД. При этом запасы природного газа значительно превышают запасы нефти [3, 4]. Анализ различных источников указывает на уменьшение

доли вредных примесей в выхлопах автомобилей и отходящих газах тепловых электростанций при использовании метана [5, 6].

Главным недостатком природного газа при нормальных условиях<sup>1</sup>, является его низкая энергоемкость из-за малой плотности [7]. При транспортировке природного газа широко используется трубопроводная технология, которая, как известно, оправдана только для крупных потребителей. Кроме того, широко используется сжатый природный газ (КПГ) в баллонных системах [8]. Последняя технология приводит к необходимости создания специальных заправок и использования металлоемких, либо комбинированных сосудов высокого давления (25–30 МПа).

В настоящее время больше внимание уделяется развитию систем сжиженного природного газа (СПГ), в связи более высокой энергоемкостью и меньшими габаритами по сравнению с системами КПГ [9]. Системы СПГ характеризуются от-

<sup>1</sup> Нормальные условия — температура 293.15 К и давление 101325 Па.

носителем малой массой и занимаемым объемом, а также значительным количеством заправляемого газа, однако предусматривают его хранение при криогенных температурах (минус 162°С), а также создание специальных систем регазификации. По сравнению с системами под давлением такая система позволяет уменьшить ее массу в 3–4 раза, а объем хранилища в 1.5–3 раза. Тем не менее, при хранении СПГ в изотермических резервуарах из-за действия внешних теплопритоков образуется избыток газовой фазы, что влечет за собой повышение давления в резервуаре и может привести к аварии. Для предотвращения этого предусматривают две независимые автоматические системы: закрытую систему сброса газа через регулировочные клапаны для сжигания на факеле и систему сброса газа через предохранительные клапаны на свечу рассеивания непосредственно в атмосферу [10].

Указанные методы обеспечения безопасности резервуаров СПГ приводят к такой проблеме, как возникновение невозвратных потерь ценного энергоресурса и снижению энергоэффективности систем хранения. К тому же сброс метана приводит к увеличению парникового эффекта в атмосфере.

Решением данной проблемы может служить технология адсорбционного аккумулирования паров СПГ (АСПГ), заключающаяся в поглощении избытка газовой фазы из криогенного резервуара в адсорбер для промежуточного хранения и дальнейшего полезного использования.

Исследования в этом направлении уже проводились в последние годы, в частности в [11–14] описаны подходы с использованием активных углей и металлоорганических каркасных структур (metalorganic frameworks). В результате этих исследований выяснилось, что для достижения энергоэффективного решения проблемы требуется применять адсорбенты со специальной прецизионной пористой структурой и химическим состоянием поверхности, которые обеспечивают максимальное заполнение пористого пространства молекулами метана в требуемых условиях.

В настоящее время предпочтение отдается углеродным сорбентам, которые гидрофобны, обладают долговременной стабильностью, высокой активностью к метану [15–17]. Стоит отметить, что экспериментальная оценка адсорбционных характеристик пористых структур по метану в докритических условиях представляет сложный и трудоемкий процесс, особенно при первичном скрининге подходящих адсорбентов. В связи с этим развитие подходов моделирования высокоактивных пористых структур адсорбентов и поиска их оптимальных характеристик для аккумулирования метана, в том числе паров СПГ, является актуальной научной проблемой. Для решения

этой задачи широко применяются методы численного моделирования Монте-Карло, Теории функционала плотности, молекулярной динамики [18–21], которые, с одной стороны требуют значительных вычислительных мощностей, а с другой – не позволяют в полной мере использовать полученные результаты в реальных системах.

Настоящая работа посвящена оценке сорбционных характеристик углеродных пористых структур со щелевидными порами по метану в докритических условиях, моделирующих сорбционное аккумулирование паров СПГ. В качестве теоретической базы исследования использовали Теорию объемного заполнения микропор, разработанную М.М. Дубининым, которая обеспечивает высокую сходимость теоретических результатов с экспериментальными [22–24], благодаря использованию универсальных параметров пористой структуры адсорбентов, таких как удельный объем микропор  $W_0$ , ширина микропор  $X_0$  и стандартная характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  (по бензолу).

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Адсорбенты

По данным результатов рентгенофазового анализа большого числа углеродных микропористых адсорбентов разного происхождения [25–28] было показано, что в процессе высокотемпературной обработки (карбонизация и активация) углеродосодержащего сырья образуется пористый материал с ярко-выраженными структурами упорядоченного углерода в виде графитоподобных нанокристаллитов и углеродных радикалов (аморфная фаза). Особенно данный факт характерен для активных углей из сырья растительного происхождения.

Процесс синтеза активных углей заключается в следующем: карбонизируются углеродсодержащие материалы при температурах 850–950°С, что приводит к образованию разупорядоченной структуры углерода с включениями графитоподобных кристаллитов и первичной пористости. Далее в процессе физической термоактивации, активирующие газы ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) взаимодействуют с углеродом стенок образовавшихся первичных пор, что приводит к их активному развитию в результате последовательного выгорания углеродных слоев. При этом сначала выгорает наименее плотная аморфная фаза и появляются мелкие микропоры нерегулярного строения, а затем – в микропоры с более регулярной структурой при частичном выгорании слоев углерода в нанокристаллитах [29].

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов углеродных адсорбентов различного происхождения [25–27].

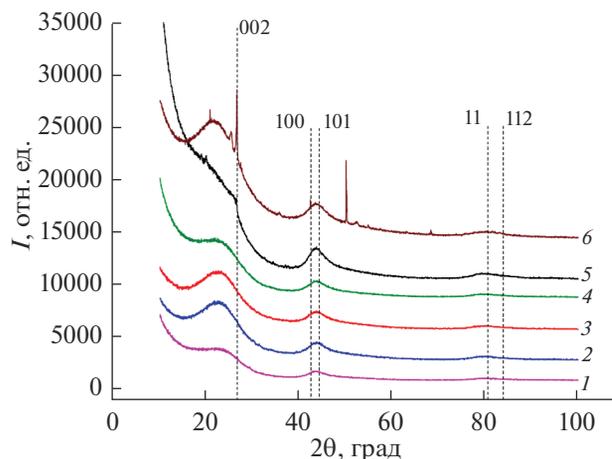
Из рис. 1 следует, что для всех сорбентов, вне зависимости от их происхождения, характерны пики с широким основанием, которые соответствуют рефлексам графита на углах  $2\theta \sim 27^\circ, 45^\circ, 80^\circ$  и  $84^\circ$ . Таким образом, это может свидетельствовать о наличии в них фазы из графитоподобных кристаллитов с образованными внутри них микропорами с геометрией, близкой к щелевидной [28], стенки которых представляют собой “пачки” листов гексагонального графита (графена). В первом приближении данный факт может быть положен в основу моделирования характеристик углеродных пористых структур.

Эта концепция была принята для моделирования пористых структур в рамках данной работы, где рассмотрены модельные углеродные адсорбенты (МАУ) с щелевидными порами. При этом поры МАУ разделены стенками толщиной в два (МАУ-2) и три (МАУ-3) гексагональных слоя графена. Такие параметры стенок пор были приняты исходя из ранее проведенного анализа МАУ для сорбции водорода, метана,  $\text{CO}_2$  и других газов в работах [28–31]. В данной работе были приняты следующие условные обозначения: структура АУ 1 : 5 означает, что ширина поры соответствует одному выгоревшему слою гексагонального углеродного листа из пяти (двуслойная стенка), в свою очередь для пор АУ 2 : 8 характерна трехслойная стенка при ширине в 2 выгоревших слоя.

Для расчета структурно–энергетических характеристик (СЭХ), в частности удельного объема микропор  $W_0$  и ширины микропор  $X_0$ , использовали геометрические параметры элементарных ячеек моделирования углеродных структур, а также основные уравнения ТОЗМ. Согласно теории, стандартная характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  (по бензолу) связана с эффективной шириной микропор  $X_0$  соотношением  $E_0$  (кДж/моль) =  $= 24/X_0$  (нм). Подробное описание метода расчета представлено в [28–32]. В табл. 1 представлены СЭХ модельных адсорбентов.

**Таблица 1.** Структурно-энергетические характеристики модельных адсорбентов со щелевидными порами, разделенными двуслойными (АУ 1 : 5, 2 : 6, 3 : 7, 4 : 8, 5 : 9) / трехслойными (АУ 1 : 7, 2 : 8, 3 : 9, 4 : 10, 5 : 11) углеродными стенками

Структура	АУ 1 : 5 / 1 : 7	АУ 2 : 6 / 2 : 8	АУ 3 : 7 / 3 : 9	АУ 4 : 8 / 4 : 10	АУ 5 : 9 / 5 : 11
Эффективная ширина микропоры, $X_0$ , нм	0.53	0.86	1.20	1.53	1.87
Удельный объем микропор, $W_0$ , см <sup>3</sup> /г	0.35/0.23	0.57/0.38	0.79/0.53	1.01/0.67	1.23/0.82
Стандартная характеристическая энергия адсорбции $E_0$ , кДж/моль	45.45	27.81	20.03	15.66	12.85
Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	1.51/1.71	1.13/1.36	0.91/1.14	0.76/0.97	0.65/0.85



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов углеродных микропористых адсорбентов различного происхождения на основе полимера (1), сырья растительного происхождения (2–4), из карбида кремния (5) и торфа (6) [25–27]. Вертикальными пунктирными линиями обозначены характерные рефлексы графита (002), (100), (101), (11), (112).

Как следует из табл. 1, с увеличением степени активации (числа выгоревших слоев) эффективная ширина  $X_0$  объем пор  $W_0$  закономерно возрастают, при этом характеристическая энергия адсорбции  $E_0$  снижается. Различие числа слоев углерода, разделяющих поры в модельных адсорбентах, приводит лишь к изменению удельных структурных параметров — объема пор, удельной поверхности и плотности.

### 2.2. Адсорбция

В соответствии с [33] метан обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса  $M = 16.04$  г/моль; критическая температур  $T_{кр} = 190.55$  К; критическое давление  $p_{кр} = 4.64$  МПа; критическая плотность  $\rho_{кр} = 162.3$  кг/м<sup>3</sup>; нормальная температура кипения

ния  $T_{\text{кип}} = 111.42$  К; температура тройной точки  $T_{\text{т.т.}} = 90.66$  К.

### 2.3. Расчет адсорбции метана

Расчет адсорбции метана проводился в соответствии с теорией объемного заполнения микропор Дубинина [34]. При этом использовали термическое уравнение адсорбции Дубинина–Радужкевича:

$$a = a_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{E}\right)^2\right], \quad (1)$$

где  $a_0$  – предельная величина адсорбции исследуемого газа, ммоль/г; дифференциальная мольная работа адсорбции, кДж/моль;  $E$  – характеристическая энергия адсорбции исследуемого газа, кДж/моль. Подробно, методика расчета адсорбции метана приведена в [35].

Дифференциальную мольную работу адсорбции рассчитывали по уравнению:

$$A = RT \ln\left(\frac{f_s}{f}\right), \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура, К;  $f$  и  $f_s$  – летучести соответственно равновесной фазы и насыщенного пара адсорбтива, Па.

Величину характеристической энергии адсорбции метана  $E$  рассчитывали с помощью коэффициента аффинности исследуемого газа и стандартного пара (бензола) –  $E = \beta E_0$ . В свою очередь коэффициент аффинности определялся из отношения парачоров адсорбтива  $\Pi$  и стандартного пара  $\Pi_0$  –  $\beta = \Pi/\Pi_0$  ( $\beta = 0.34$ ).

Предельную величину адсорбции при различных температурах рассчитывают по уравнению Дубинина–Николаева:

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (3)$$

где  $T_0$  – температура кипения, К;  $a_0^0$  – предельная адсорбция при температуре кипения, ммоль/г;  $\alpha$  – термический коэффициент предельной адсорбции, 1/К [36].

Рабочие интервалы, характерные для криогенных условий хранения СПГ [37, 38] соответствуют температурам 120–180 К и давлениям до 6 бар. В свою очередь выдачу газа выгодно осуществлять при повышенных температурах, например, при 293 К. Эти параметры были выбраны для расчета режима адсорбционного аккумулирования метана и проведения теоретических расчетов.

### 2.4. Расчет параметров адсорбционного аккумулирования

При оценке удельной эффективности адсорбционной системы, представленной в виде аккумулятора, заполненного адсорбентом, необходимо учитывать не только адсорбированную фазу целевого газа, но и свободную фазу, которая присутствует в объеме, не занятом адсорбентом. В этом случае в качестве критерия выбирают полную удельную емкость системы аккумулирования, учитывающую как адсорбированную, так и свободную фазу.

Полная удельная объемная емкость системы аккумулирования ( $V_{\Sigma}$ ) – это суммарное количество свободной и адсорбированной фаз целевого газа, отнесенное к единице объема замкнутой системы с адсорбентом при заданных давлении и температуре в пересчете на стандартные или нормальные термодинамические условия. Величину  $V_{\Sigma}$  рассчитывают по формуле:

$$V_{\Sigma} = V_A(P, T) + V_{\Gamma}(P, T), \quad (4)$$

где  $V_A(P, T)$  и  $V_{\Gamma}(P, T)$  – полные удельные объемы газа внутри замкнутой системы единичного объема с адсорбентом, соответственно в адсорбированном и газообразном состояниях при термодинамических условиях  $P$  и  $T$ . Раскрыв слагаемые, получим:

$$V_{\Sigma} = a(P, T)\mu \frac{d}{\rho} + \varepsilon \frac{\rho_{\Gamma}(P, T)}{\rho}, \quad (5)$$

где  $\mu$  – молярная масса метана, г/моль;  $d$  – насыпная плотность адсорбента, г/см<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность свободной газовой фазы метана при НТД<sup>2</sup>, кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon$  – пористость (порозность) слоя адсорбента (доля объема системы, не занятой адсорбентом), которая рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \left(W_0 d + \frac{d}{d_{\text{кр}}}\right), \quad (6)$$

где  $d_{\text{кр}}$  – кристаллическая плотность адсорбента (скелета) г/см<sup>3</sup>.

Стоит заметить, что так как в данной работе рассматриваются модельные структуры, насыпная плотность которых не может быть определена, для расчета удельной емкости было принята кажущаяся плотность (плотность одной условной гранулы вместе с микропорами) адсорбента, которая может быть рассчитана как:

$$d = \frac{1}{W_0 + W_{\text{кр}}}, \quad (7)$$

<sup>2</sup> Нормальные температура и давление – 273.15 К и 101325 Па соответственно.

где  $W_{кр} = 1/d_{кр}$  – удельный объем скелета адсорбента. Для такого случая порозность слоя адсорбента в системе аккумулирования будет равна нулю. Таким образом, из формулы (3) получим:

$$V_{\Sigma} = a(P, T) \mu \frac{d}{\rho}. \quad (8)$$

При этом, отметим, что с точки зрения эксплуатации системы АПГ важен не показатель суммарной удельной емкости, а такая характеристика, как активная удельная объемная емкость системы ( $V_d$ ) или отдача. Эта величина определяется отношением количества газа (в пересчете на НТД), которое можно извлечь из емкости с адсорбентом при изотермическом отборе газа от текущего уровня давления  $P$  до заданного значения  $P_x$  к геометрическому объему емкости:

$$V_d = V_{\Sigma}(P, T) - V_{\Sigma}(P_x, T). \quad (9)$$

Значения  $P_x$  выбирают исходя из условий эксплуатации системы. Оставшийся после отбора из системы объем газа при давлении  $P_x$  назовем пассивным.

### 2.5. Расчет термодинамических параметров системы

Изостеры адсорбции ( $a = \text{const}$ ), обладающие свойством линейности в координатах  $\ln P - 1/T$  позволяют прогнозировать адсорбцию газов в микропористых адсорбентах в широких интервалах давлений и температур [22, 23]. Кроме того, угол наклоны изостер в данных координатах характеризует энергию адсорбции и необходим для расчета термодинамических свойств адсорбционной системы.

Теплоты адсорбции отражают энергетику всего адсорбционного процесса, а также энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента и между собой.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции определяется как разность между мольной энтальпией равновесного газа  $h_g$  и дифференциальной мольной изостерической энтальпией системы “адсорбент–адсорбат”  $\left(\frac{\partial h_1}{\partial a}\right)_T$  [38]:

$$q_{st} = h_g - \left(\frac{\partial h_1}{\partial a}\right)_T. \quad (10)$$

В общем случае, для широкой области температур и давлений, когда необходим учет неидеальности газовой фазы и неинертности адсорбента, дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции рассчитывают по уравнению Бакаева [39]:

$$q_{st} = -RZ \left[ \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a \left[ 1 - \left( \frac{\partial V_a}{\partial a} \right)_T / v_g \right] - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T \left[ V_a - T \left( \frac{\partial V_a}{\partial T} \right)_a \right], \quad (11)$$

где  $Z = P v_g / RT$  – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении  $P$ , Па и температуре  $T$ , К;  $v_g$  – удельный объем газовой фазы, м<sup>3</sup>/кг;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $V_a = V_0/m_0$  – удельный приведенный объем адсорбционной системы “адсорбент–адсорбат”, см<sup>3</sup>/г;  $V_0$  и  $m_0$  – соответственно объем “скелета” адсорбента с микропорами и масса регенерированного адсорбента.

Уравнение (11) наиболее полно учитывает физические факторы, влияющие на величину дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции, такие как: адсорбционная изотермическая деформация  $(\partial V_a / \partial a)_T$ , температурная изостерическая деформация  $(\partial V_a / \partial T)_a$ , крутизна наклона изотерм адсорбции  $(\partial P / \partial a)_T$  и изостер  $[\partial \ln P / \partial (1/T)]_a$ , неидеальность газовой фазы  $Z$ .

Учитывая, что объекты исследования – модельные адсорбенты, а также тот факт, что влияние поправок деформации углеродных микропористых адсорбентов на теплоту адсорбции в целом невелико [40, 41], уравнение (11) сводится к следующему виду:

$$q_{st} = -RZ \left[ \frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_a - \left( \frac{\partial P}{\partial a} \right)_T V_a. \quad (12)$$

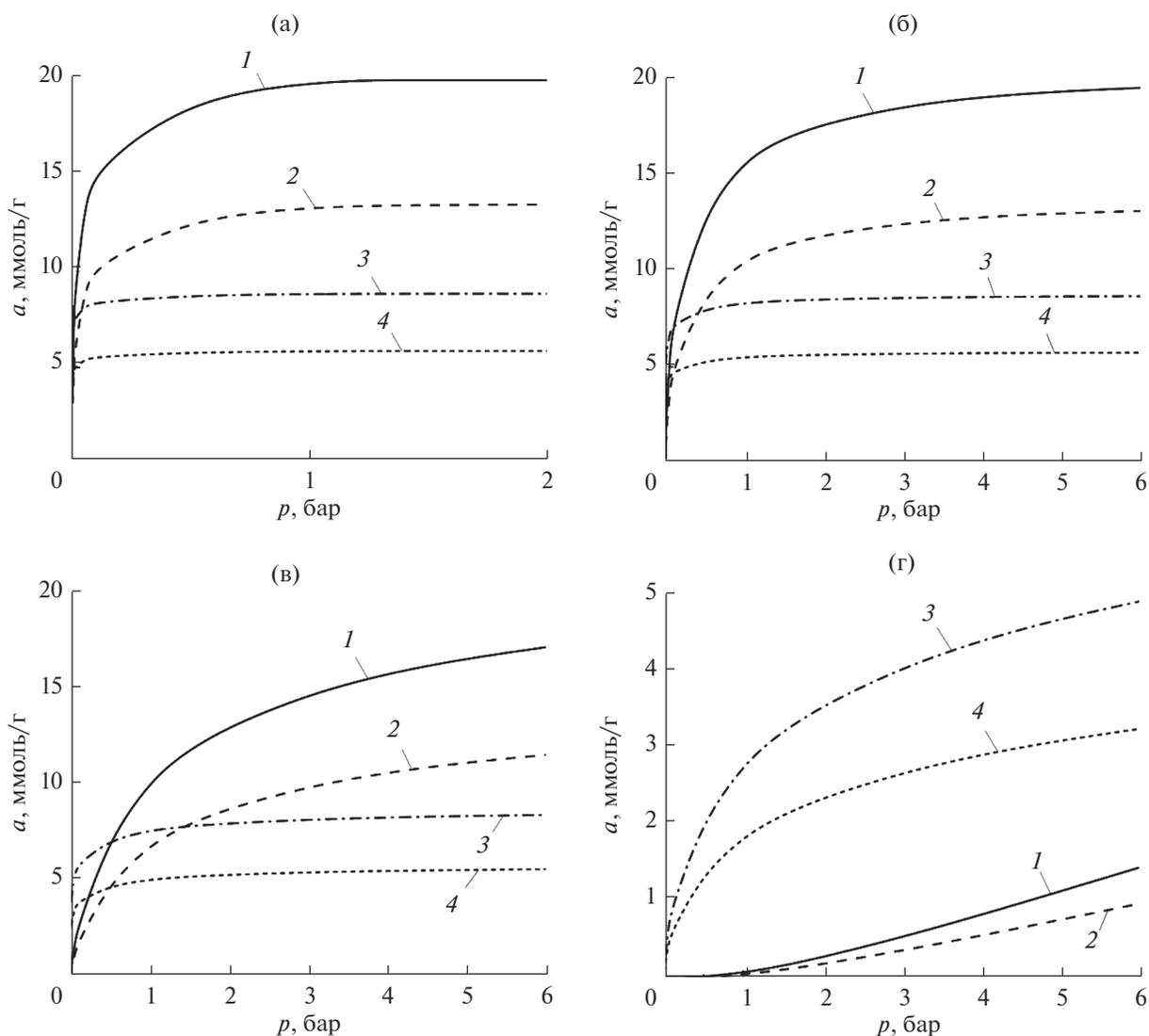
Уравнение (12) использовали для расчета дифференциальных мольных изостерических теплот адсорбции метана на модельных углеродных структурах.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Адсорбция метана

Расчетные изотермы адсорбции метана на исследуемых модельных углеродных адсорбентах представлены на рис. 2 при температурах 120, 150, 178 и 293 К.

Из рис. 2 следует, что ход изотерм адсорбции метана зависит от типа модельного адсорбента. Так, максимальные значения адсорбции во всем диапазоне рассматриваемых температур принадлежат структурам с большим количеством выгравированных гексагональных слоев углерода, то есть с большим объемом микропор – структуры АУ 3 : 7 и АУ 3 : 9. Данные адсорбенты обладают значением характеристической энергии  $E_0$  на уровне 20 кДж/моль, что характеризуется менее крутым подъемом изотерм в области начальных заполнения при давлениях до 1 бар по сравнению с другими



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции метана в модельных структурах типов АУ 3 : 7 (1), АУ 3 : 9 (2), АУ 1 : 5 (3) и АУ 1 : 7 (4) при температурах, К: (а) 120 ( $p_s = 1.9$  бар); (б) 150 ( $p_s = 10.4$  бар); (в) 178 ( $p_s = 30.7$  бар), (г) 293 ( $p_s = 333.6$  бар).

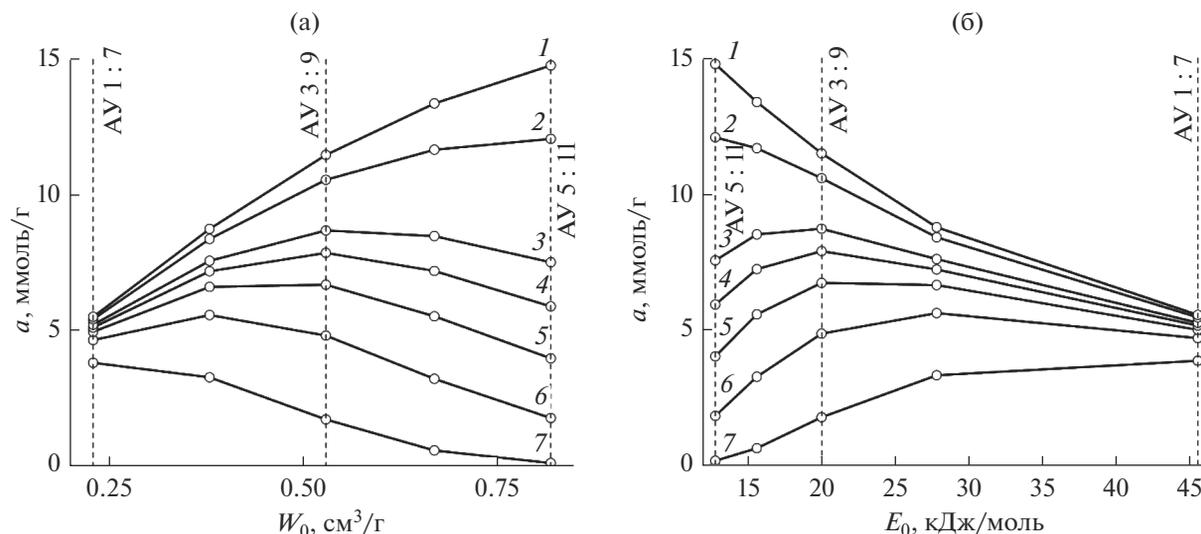
системами (АУ 1 : 5 и АУ 1 : 7), для которых характерна величина энергии на уровне 45 кДж/моль.

Адсорбция метана в структурах с одним выгоревшим слоем, например АУ 1 : 5, обладающих самым высоким значением характеристической энергии  $E_0$  и наименьшим значением удельного объема микропор  $W_0$ , наиболее интенсивна в начальной области заполнения при относительно малых давлениях по сравнению с другими модельными адсорбентами. Однако, такие структуры ограничиваются малым значением максимальной адсорбции вследствие малого объема пор.

Исходя из анализа полученных адсорбционных характеристик модельных образцов, по величине адсорбции можно определить наиболее оптимальное сочетание параметров адсорбентов при различных давлениях и заданной температу-

ре. С этой целью полученные зависимости могут быть преобразованы в семейство изобар адсорбции. Для примера, изобарные зависимости адсорбции метана от удельного объема микропор  $W_0$  и характеристической энергии адсорбции  $E_0$  в структурах МАУ-3 при температуре 178 К представлены на рис. 3.

Как следует из рис. 3, кривые изобарной адсорбционной емкости имеют максимум, который с ростом давления смещается в сторону систем с большим значением  $W_0$  и меньшим значением  $E_0$ , и, как следствие, с большей величиной  $X_0$  (см. табл. 1). Из этого следует, что для адсорбционных систем, работающих при высоких давлениях, ключевым параметром пористой структуры, определяющим эффективность системы, является предельный адсорбционный объем  $W_0$ , тогда как при малых



**Рис. 3.** Изобарные зависимости адсорбции метана от удельного объема микропор  $W_0$  (а) и характеристической энергии адсорбции  $E_0$  (б) в модельных структурах типа МАУ-3 при температуре 178 К и давлениях, бар: 6.0 (1); 4.0 (2); 2.0 (3); 1.5 (4); 1.0 (5); 0.5 (6); 0.1 (7).

давлениях этим параметром является характеристическая энергия адсорбции  $E_0$ .

Стоит отметить, что оптимальной адсорбционной активностью при работе в условиях давлений до 2 бар и 178 К обладает структура АУ 3 : 9, вследствие эффективного сочетания объема микропор и характеристической энергии адсорбции. В случае увеличения давления работы системы до 6 бар, максимум эффективности смещается в сторону структуры АУ 5 : 11 с более широкими порами. Кроме того, очевидно, что в докритических условиях перспективной представляется работа адсорбентов с мезопорами, что позволяет увеличить адсорбцию за счет капиллярной конденсации, однако для их наиболее эффективной работы начало петли гистерезиса (заполнения мезопор) для таких адсорбентов должно приходиться на интервал давлений от 0.1 до 0.3  $p/p_s$ .

### 3.2. Сравнение с реальными адсорбентами

Сравнение модельных структур с реальными углеродными сорбентами, обладающими схожими структурно-энергетическими характеристиками, приведено на рис. 4 и в табл. 2. Были выбраны три модельных адсорбента, изотермы адсорбции которых лучше всего совпадают с экспериментальными изотермами адсорбции метана на реальных сорбентах. Среди них АУ 2 : 6, АУ 2 : 8, АУ 3 : 9 и АУ 4 : 10. Реальные сорбенты, в свою очередь, представлены марками: Р-10; Р-5; Т-6; АУК; С-1 и С-2 [15, 21–23, 25, 42, 43].

Как следует из рис. 4 и табл. 2, модельные адсорбенты, обладающие схожими СЭХ с реальными, имеют близкие по значениям изотермы ад-

сорбции, однако полного совпадения не наблюдается. Это возникает из-за того, что у реальных образцов имеется неоднородная структура, которая влияет на механизм заполнения микропор из-за распределения пор по размерам.

Так же стоит отметить, что не учитываются специфические адсорбционные центры, которые также сильно влияют на характер заполнения микропор в начальной области процесса.

Тем не менее, данный пример демонстрирует, что модельные структуры можно применять с достаточно высокой точностью для расчетов адсорбции в системах АСПГ с реальными сорбционными материалами, учитывая их структурно-энергетические характеристики.

**Таблица 2.** Параметры модельных структур и реальных сорбентов [25]

Адсорбент	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$E_0$ , кДж/моль	$X_0$ , нм
АУ 2 : 8	0.38	27.81	0.86
Р-10	0.41	27.40	0.88
АУ 3 : 9	0.53	20.03	1.20
Р-5	0.53	21.15	1.14
С-2	0.58	19.28	1.24
АУ 2 : 6	0.57	27.81	0.86
АУК	0.51	29.00	0.82
АУ 4 : 10	0.67	15.66	1.53
Т-6	0.60	19.07	1.26
С-1	0.62	17.58	1.37

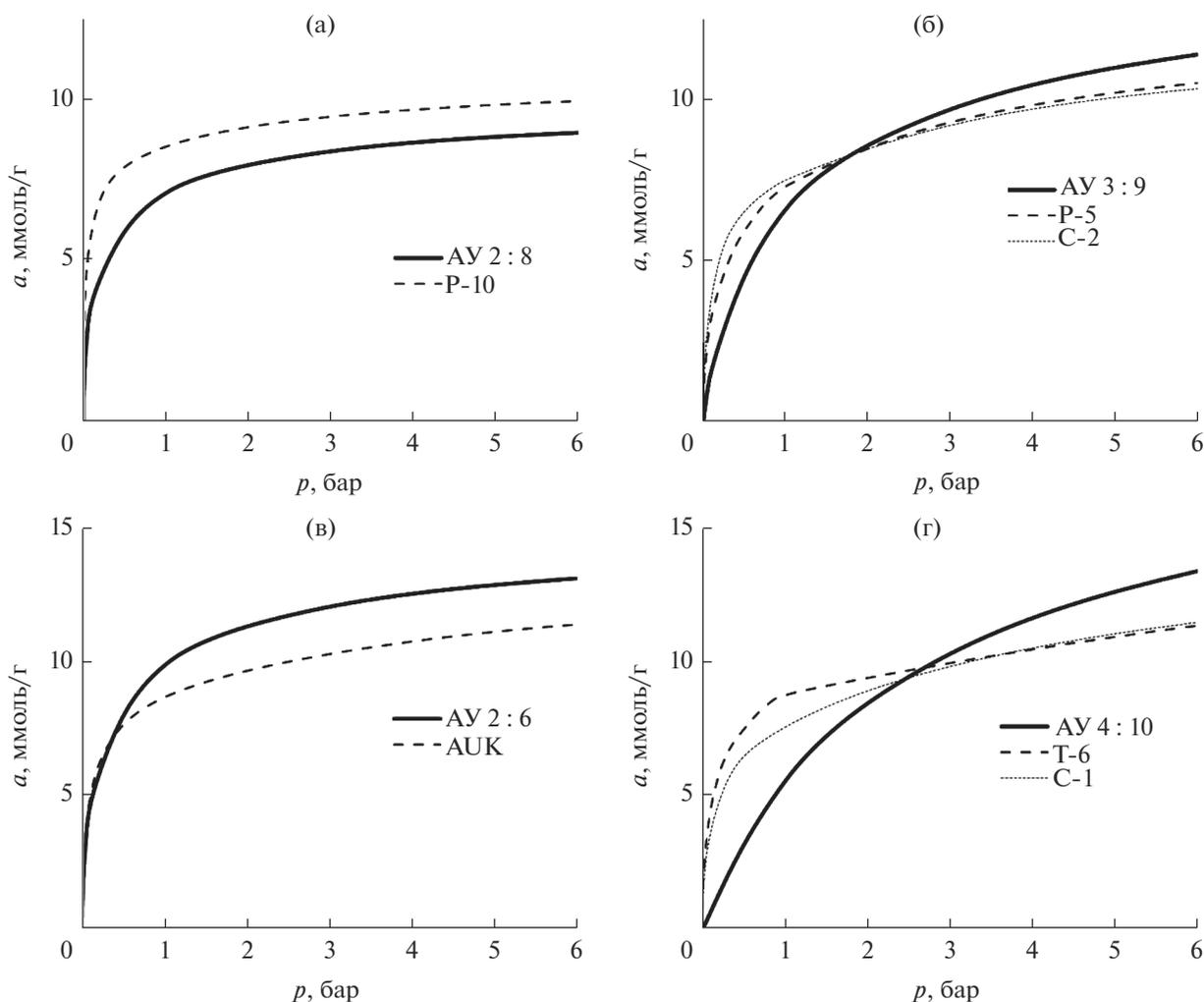


Рис. 4. Сравнение изотерм адсорбции модельных структур с реальными сорбентами при температурах: (а) 170 и (б–г) 178 К.

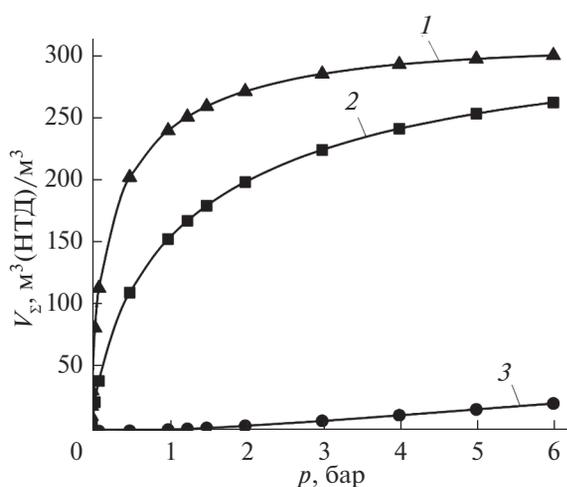


Рис. 5. Зависимость полной удельной емкости адсорбционной системы аккумуляции метана с АУ 3 : 9 от давления при температурах, К: 150 (1), 178 (2) и 293 (3).

Установлено, что структура АУ 3 : 9 обладает наиболее близкими значениями СЭХ к реальным сорбентам типа Р-5 и С-2, а также схожей расчетной адсорбционной активностью по метану. Таким образом, она была выбрана для расчета удельных, объемных характеристик АСПГ и термодинамических свойств модельной системы.

### 3.3. Удельные характеристики систем аккумуляции СПГ

Зависимость полной удельной емкости адсорбционной системы аккумуляции метана с АУ 3 : 9 от давления при температурах 150, 178 и 293 К представлена на рис. 5.

Как следует из рис. 5, максимальное значение полной удельной емкости адсорбционной системы для модельного адсорбента уменьшается с увеличением температуры. Однако, как было сказано выше (см. раздел 2.4), для анализа эксплуа-

**Таблица 3.** Активная емкость системы [м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup>] со структурой АУ 3 : 9 при температурах заправки 120, 150, 178 К и температурах отбора газа из системы 150, 178 и 293 К и давлении 1 бар

Давление заправки, бар	Активная емкость, м <sup>3</sup> (НТД)/м <sup>3</sup>					
	Температура заправки/отбора газа, К					
	120/150	120/178	120/293.0	150/178	150/293.0	178/293.0
1.0	65	152	305	87	240	153
1.5	68	155	308	106	259	179
2.0				118	271	198
4.0	69	156	308	140	293	241
6.0				147	300	262

тации системы важна другая характеристика, так называемая активная удельная объемная емкость системы (отдача). Расчетные показатели активной объемной емкости на примере структуры АУ 3 : 9 при температурах отбора газа из системы 150, 178 и 293 К и давлении 1 бар и температурах заправки 120, 150 и 178 К приведены в табл. 3.

Основываясь на данных табл. 3, можно сделать вывод о том, что при отборе газа из системы при комнатных температурах (293 К), активная емкость будет максимальной (308 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup>), что должно быть учтено при разработке термодинамического цикла работы системы. Важно, что чем ниже температура заправки газа в адсорбер, тем более эффективно будет работать система при откачке паров, за счет большей разницы температур. В перспективе это позволяет избавиться от дополнительных холодильных машин в системе, которые могли бы использоваться для охлаждения газа в адсорбере.

### 3.4. Термодинамические параметры систем аккумулярования

На основе полученных расчетных изотерм адсорбции метана, представленных в разделе 3.1, рассчитали изостеры адсорбции на модельном адсорбенте АУ 3 : 9 в интервале температур от 150 до 178 К. Изостеры представлены на рис. 6.

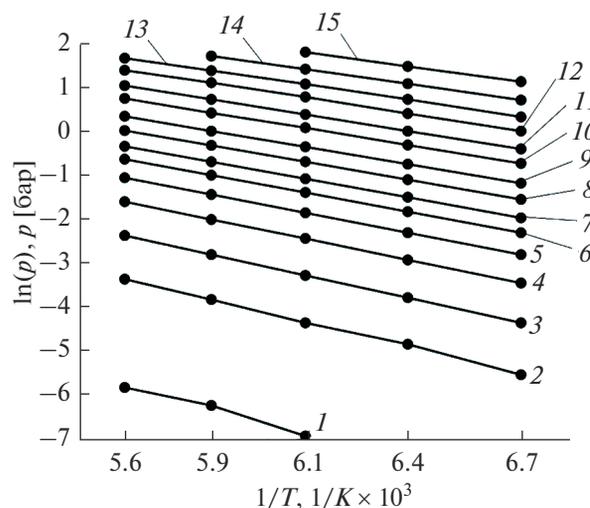
Наклон изостер различен для разных величины адсорбции. Так в начальной области заполнения (при малой адсорбции) угол наклона больше, чем в средней области. Угол наклона изостер вначале максимален, а затем уменьшается по мере заполнения.

На основе изостер адсорбции метана были рассчитаны и построены зависимости мольной изостерической теплоты адсорбции при различ-

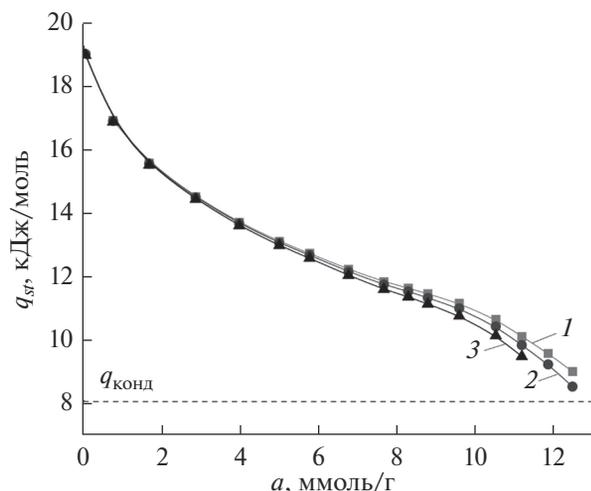
ных температурах в области адсорбции от 0.05 до 12.5 ммоль/г – рис. 7.

Из рис. 7 следует, что изостерическая теплота адсорбции максимальна в начальной области заполнения микропор, так как адсорбируемые молекулы занимают самые выгодные с энергетической точки зрения активные центры адсорбции. С ростом адсорбционного заполнения микропор теплота снижается и при 12 ммоль/г достигает минимального значения из-за приближения к предельному заполнению. Также видна зависимость теплоты от температуры.

Полученные значения теплот адсорбции имеют принципиальное значение для технических расчетов, поскольку определяют все тепловые эффекты



**Рис. 6.** Изостеры адсорбции метана на модельном адсорбенте АУ 3 : 9; величина адсорбции, ммоль/г: 0.05 (1); 0.8 (2); 1.7 (3); 2.9 (4); 4.0 (5); 5.0 (6); 5.8 (7); 6.7 (8); 7.6 (9); 8.8 (10); 9.6 (11); 10.5 (12); 11.2 (13); 11.8 (14); 12.5 (15).



**Рис. 7.** Зависимость изостерической теплоты модельного адсорбента АУ 3 : 9 от адсорбции метана при температурах, К: 150 (1), 164 (2), 178 (3). Пунктир — теплота конденсации паров метана при нормальной температуре кипения и атмосферном давлении.

адсорбционных процессов. Теплоты адсорбции в совокупности с изотермами адсорбции и построенными из них изостерами адсорбции, позволяют теоретически рассчитать термодинамические параметры процессов, происходящих в адсорбционной системе аккумулирования.

Полученные зависимости и значения теплот адсорбции позволяют подготовить математический аппарат для дальнейших исследований и дают возможность проанализировать различные способы заправки и эксплуатации адсорбционных систем.

#### 4. ВЫВОДЫ

Исследована возможность эффективного адсорбционного аккумулирования паров сжиженного природного газа метана (АСПГ) с применением углеродных пористых структур. Для оценки эффективности аккумулирования основного компонента природного газа метана на основе Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина проведен расчет структурно-энергетических характеристик и объемных характеристик модельных углеродных адсорбентов (МАУ) со щелевидными порами разной ширины по метану в докритической области температур.

Проведен анализ удельной эффективности системы аккумулирования паров СПГ по показателям абсолютной и активной объемной емкости в условиях накопления паров СПГ при температурах 120.0–180.0 К и выдачи при 293.0 К. Показано, что структура АУ 3 : 9 обладает активной емкостью в интервале от 153 до 308 м<sup>3</sup>(НТД)/м<sup>3</sup> в указанном температурном интервале. Получен-

ные результаты сопоставлены с показателями расчетной эффективности аккумулирования паров метана на реальных микропористых углеродных адсорбентах, что дает возможность сделать вывод о том, что ТОЗМ позволяет с высокой точностью предсказывать поведение систем АСПГ.

На основе данных по адсорбции метана на МАУ рассчитаны дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции, которые имеют принципиальное значение для теоретических расчетов, поскольку определяют тепловые эффекты адсорбции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00184, <https://rscf.ru/project/22-73-00184/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bentley R.W. // Energy Policy. 2002. V. 30. P. 189–205.
2. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник. Под ред. Калверта А. С., Инглунда Г. М. М.: Металлургия. 1988.
3. BP Statistical Review of World Energy: BP, 2021.
4. Кузниченков Ю.Н. Мировой рынок газа // ГАЗинформ. 2011. № 1/32 2011. С. 3–6.
5. Solar C. // Natural Gas. 2010. P. 205–224.
6. Turrio-Baldassarri L., Battistelli C.L., Conti L. // Science of the Total Environment. 2006. V. 355. P. 64–77.
7. Лавренченко Г.К. // Технические газы. 2006. № 5. С. 2.
8. Васильев Ю.Н., Гриценко А.И., Чуриков К.Ю. Газо-заправка транспорта. М.: “Недра”, 1995.
9. Майорец М., Симонов К. Сжиженный газ — будущее мировой энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2013.
10. СП 240.1311500.2015. Хранилища сжиженного природного газа. Требования пожарной безопасности. М.: МЧС России. 2015. 29 с.
11. Чугаев С.С., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Стриженов Е.М., Школин А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. № 5. С. 471–478.
12. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances in Cryogenic Engineering. 2012. P. 1771–1778.
13. Roszak E.A., Chorowski M. // Advances in Cryogenic Engineering. 2014. P. 1379–1386.
14. Dziejewicki M. // Web of Conferences 44, 00038. 2018. 8 p.
15. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459–464.
16. Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 469–476.
17. Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева М.С., Коновалов П.Н. // Химия твердого вещества. 2009. № 6. С. 36–46.
18. Lithoxoos G.P. // The J. Supercritical Fluids. 2010. V. 55. I. 2. P. 510–523.
19. Hashemi F.S., Zolfaghari A., Pourhossein P., Jooya H.Z. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2008. V. 16. P. 186–195.

20. *Anuchin K.M. et al.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 2. P. 173–177.
21. *Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563–571.
22. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 12. С. 345–345.
23. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Арабей А.Б. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 339–344.
24. *Гринченко А.Е., Меньщикова Е.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 11. С. 2091–2096.
25. *Men'shchikov I., Shiryayev A., Shkolin A. et al.* // Korean J. Chemical Engineering. 2021. V. 38. № 2. P. 276–291.
26. *Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 971.
27. *Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A.* // Nanomaterials 2020. V. 10. P. 1379.
28. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Яковлев В.Ю., Хозина Е.В.* // Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814–1822.
29. *Дубинин М.М.* Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 100.
30. *Фомкин А.А., Синицын В.А.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163–169.
31. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 420–428.
32. *Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Гореликов В.Н., Меньщиков И.Е.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 563–573.
33. *Загорученко В.А., Журавлев А.М.* Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана. М.: Изд-во комитета стандартов, мер и измерительных приборов, 1969. 236 с.
34. *Dubin M.M.* Progress in Surface and Membrane Science. 1975. V. 9. P. 1–70.
35. *Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Романов Ю.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 579–590.
36. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость, изд. ВАХЗ, 1972.
37. *Seo-Yul Kim, Jo Hong Kang, Seung-Ik Kim, Youn-Sang Bae* // Chemical Engineering J. 2019. V. 365. P. 242–248.
38. *Стриженов Е.М.* Разработка и исследование энергоэффективных процессов адсорбционного аккумулярования метана: дис. к. т. н. Москва, 2016. 226 с.
39. *Vakaev V.A.* // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1971. V. 20. P. 2516–2520.
40. *Fomkin A.A.* // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425–436.
41. *Школин А.В., Фомкин А.А.* // Известия АН СССР, Серия Химическая. 2008. Т. 57. № 9. С. 1765–1771.
42. *Стриженов Е.М., Школин А.В., Фомкин А.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 1. С. 19–25.
43. *Chkhaidze E.V., Fomkin A.A., Serpinski V.V. et al.* // Russ Chem Bull. 1986. V. 35. P. 847–849.

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

---

УДК 628.1

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕЖЕОСАЖДЕННОГО ГИДРОКСИДА  
ЖЕЛЕЗА(III) В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ.  
ЧАСТЬ 1. МЕХАНИЗМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА**© 2022 г. О. Д. Линников<sup>1</sup>, \*, И. В. Родина<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН (ИХТТ УрО РАН),  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: linnikov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 02.12.2021 г.

Принята к публикации 16.12.2021 г.

В работе показано, что использование в качестве сорбента гидроксида железа(III), полученного осаждением из раствора хлорида железа(III), позволяет очищать загрязненные растворы от присутствующих в них токсичных ионов никеля. Исследование было выполнено при комнатной температуре на модельном растворе сульфата натрия (400 мг/л), имитирующем загрязненные природные и сточные воды. Показано, что удаление ионов никеля из модельного раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича. Низкие значения свободной энергии адсорбции, не превышающие 8 кДж/моль, свидетельствуют о физической природе адсорбции и исключают ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Наиболее полное удаление ионов никеля из раствора происходит при сорбции гидроксидом железа(III) при pH 8. Сорбционная емкость гидроксида железа(III) по ионам никеля как при pH 7, так и при pH 8 почти на порядок превосходит аналогичную величину для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов. При проведении процесса сорбции при pH 7 адсорбционная емкость осадков гидроксида железа(III) падает с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, а при сорбции при pH 8 напротив остается постоянной и не зависит от начальной концентрации ионов железа(III) в растворе. Полученные данные позволяют подобрать концентрацию осадка гидроксида железа(III), необходимую для достижения заданной глубины очистки загрязненных растворов от ионов никеля.

*Ключевые слова:* гидроксид железа(III), хлорид железа(III), никель, адсорбция, уравнение Ленгмюра

**DOI:** 10.31857/S0044185622060109

**ВВЕДЕНИЕ**

В условиях роста техногенного загрязнения окружающей среды задача очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов и других нежелательных примесей приобретает все большую значимость. Особенно это касается сточных вод промышленных предприятий, которые после предварительной очистки от имеющихся загрязнений чаще всего сбрасываются в ближайшие природные водоемы. Обычно для очистки таких растворов используется традиционная обработка их известковым молоком, в результате которой pH сточных вод повышается до значений выше 8, и большинство катионов тяжелых металлов выпадает в осадок в виде гидроксидов. Однако этот метод не всегда позволяет достичь требуемой глубины очистки стоков по некото-

рым тяжелым металлам [1]. Одним из таких металлов является никель.

Очистка загрязненных вод от катионов двухвалентного никеля имеет большое значение для окружающей среды и здоровья человека, так как ионы никеля могут быть причиной возникновения онкологических заболеваний и вызывать, в частности, рак легких и бронхов. Отравление солями никеля приводит к специфическим нарушениям в легких, кашлю и одышке [2, 3]. Кроме того, ионы никеля способны накапливаться в организме человека. Поэтому согласно российским нормативам для ионов двухвалентного никеля установлены очень низкие ПДК в питьевой воде (0.1 мг/л), а также в водах, сбрасываемых в водоемы рыбохозяйственного значения (0.01 мг/л). Достичь этих значений при обработке сточных вод известковым молоком невозможно. Реальная

остаточная концентрация ионов никеля в растворах при использовании данного метода очистки сточных вод обычно составляет 0,25–0,75 мг/л [1], что превышает действующие нормативы в несколько раз. Одним из способов решения этой задачи является дополнительная очистка загрязненных вод сорбционным методом.

В настоящее время в качестве сорбентов используют различные минеральные, углеродные, угольные, оксидные и другие материалы и соединения. Многие из них выпускаются в промышленных масштабах. Тем не менее, поиск новых перспективных сорбентов продолжается.

Эффективность применения сорбентов во многом определяется их удельной поверхностью и сорбционной емкостью по удаляемому иону или соединению. Ясно, что чем выше эти величины, тем лучше сорбент будет удалять нежелательную примесь из очищаемого раствора. В данной работе в качестве сорбента для удаления ионов никеля из раствора исследован свежесаженный гидроксид железа(III), получаемый осаждением при pH 7 и 8 из раствора хлорида железа(III).

Согласно опубликованным данным, гидроксид железа(III) при своем осаждении образует крупный хлопьевидный осадок, состоящий из агрегированных более мелких аморфных частиц нанометрового размера [4, 5]. Поэтому этот осадок обладает высокой удельной поверхностью. Можно ожидать, что его сорбционная емкость по ионам никеля будет также достаточно велика.

Следует отметить, что имеющиеся в литературе экспериментальные данные по сорбции ионов тяжелых металлов гидроксидами очень противоречивы [4, 6–9]. В большинстве случаев в них отсутствуют какие-либо количественные характеристики этого процесса, пригодные для практического использования в промышленных технологиях очистки загрязненных вод. Кроме того, нет единого мнения по составу и структуре гидроксида железа(III) [4, 5, 10–15]. Поэтому используемый в литературе термин “гидроксид железа(III)” является очень условным. Вместо него также употребляют другие термины: “гидратированный оксид железа(III)”, “оксигидрат железа(III)”, “ферригидрит”, “феррогель” и т.д. Целью данной работы является попытка частично заполнить эти имеющиеся пробелы. В частности, в данной работе мы попытались:

1) определить, способен ли гидроксид железа(III) сорбировать на своей поверхности ионы двухвалентного никеля, по какому механизму протекает сорбция, что это, физическая, ионообменная адсорбция или хемосорбция;

2) получить количественные зависимости удаления ионов никеля из очищаемого раствора, пригодные для практического использования в процессах очистки загрязненных вод;

3) выяснить структуру и состав образующегося осадка гидроксида железа(III).

Ввиду большого объема полученных экспериментальных данных, работа разбита на две части. В первой части приведены результаты исследований сорбции ионов никеля гидроксидом железа(III), а во второй – данные по структуре, составу и физико-химическим свойствам осадка гидроксида железа(III).

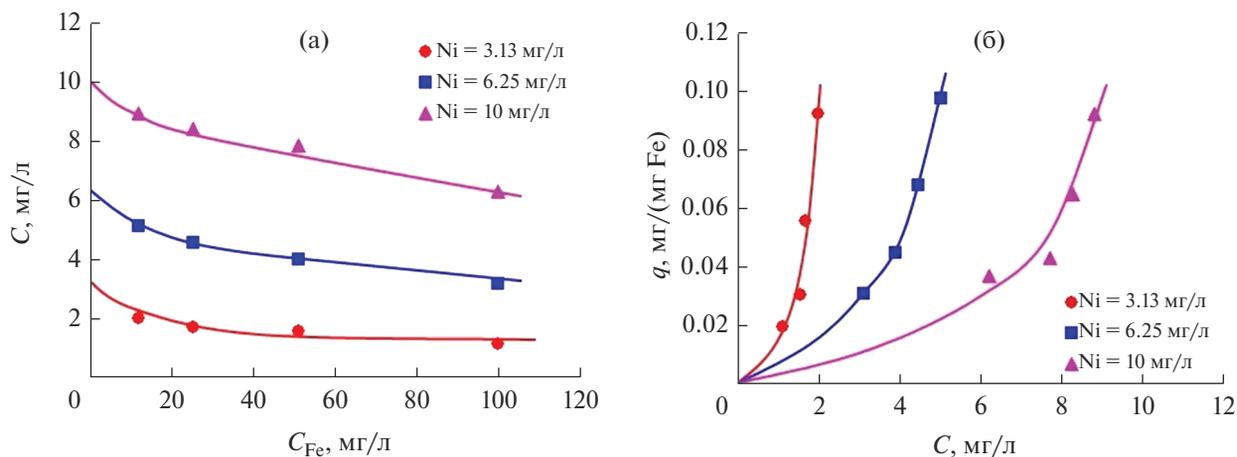
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в лабораторных условиях при комнатной температуре ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) на модельном растворе, содержащем 400 мг/л сульфата натрия. Этот раствор имитировал природные сульфатные шахтные воды и некоторые типы промышленных промывных сточных вод травления. Осадок гидроксида железа(III) получали осаждением при pH 7 или 8 прямо в модельном растворе. Модельный раствор готовили путем добавления в дистиллированную воду концентрированного раствора сульфата натрия (10 г/л).

Эксперимент проводили следующим образом. В заданный объем модельного раствора, при непрерывном его перемешивании магнитной мешалкой, добавляли расчетное количество концентрированного раствора  $\text{FeCl}_3$  (21,3 г/л). Затем для осаждения гидроксида железа(III) его подщелачивали раствором  $\text{NaOH}$  (5 г/л) до pH 7 или 8. После введения щелочи модельный раствор продолжали перемешивать еще в течение 60 мин. При этом его pH поддерживали на постоянном значении (7 или 8) раствором гидроксида натрия. Затем в модельный раствор с образовавшимся в нем осадком гидроксида железа(III) вводили заданный объем раствора сульфата никеля, снова корректировали pH раствора до требуемого значения (7 или 8), и продолжали перемешивать еще течение 60 мин. Предварительные опыты показали, что указанных промежутков времени (60 мин) было достаточно для осаждения и формирования в модельном растворе осадка гидроксида железа(III) и последующего достижения сорбционно-го равновесия между ним и ионами никеля.

После этого с помощью бумажного фильтра отделяли раствор от осадка гидроксида железа(III). В фильтрате определяли остаточное содержание ионов никеля. Было проведено несколько серий таких экспериментов с начальной концентрацией ионов железа(III) в модельном растворе 12,18, 25,58, 51,16 и 100 мг/л и концентрацией ионов никеля в нем 3,13, 6,25, 10 и 30 мг/л. Такой выбор диапазона концентраций ионов никеля был обусловлен необходимостью полного исключения возможности выпадения их в осадок в виде гидроксида при повышении pH модельного раствора до значений 7 и 8 [16, 17].

Величину pH во всех опытах контролировали с помощью pH-метра АНИОН 4100. При этом электроды pH-метра были постоянно погружены



**Рис. 1.** (а) Изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при рН 7 на образовавшемся в растворе при рН 7 осадке гидроксида железа(III); (б) изотермы сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при рН 7.  $C$  – концентрация ионов никеля в растворе;  $C_{Fe}$  – начальная концентрация ионов железа(III) в модельном растворе при осаждении гидроксида железа(III);  $q$  – величина сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III).

в модельный раствор в течение всего эксперимента.

Фильтрацию растворов производили через бумажный фильтр “синяя лента”. Длительность фильтрования составляла около 30 мин.

При определении концентрации ионов никеля в растворе, чтобы исключить возможное искажение результатов анализа при фильтровании из-за сорбции части ионов никеля на бумажном фильтре, первые порции отфильтрованных растворов объемом около 50 мл отбрасывали и для анализа брали оставшиеся объемы фильтратов. Определение концентрации ионов никеля производили на фотоколориметре КФК-2 колориметрическим методом с диметилглиоксимом [18]. Всего делали по три параллельных определения концентрации ионов никеля в растворе. Полученные результаты усредняли.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Сорбция при рН 7*

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при рН 7 с увеличением в нем начальной концентрации ионов железа(III), предварительно введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III), показано на рис. 1а. Из него следует, что остаточная концентрация ионов никеля в модельном растворе последовательно уменьшается с увеличением в нем концентрации осадка гидроксида железа(III). Так, при сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III), образовавшемся при начальной концентрации ионов железа(III) в растворе 100 мг/л, концентрация ионов никеля снижается с 10 до 6.24 мг/л, с 6.25 до 3.13 мг/л и с 3.13 до 1.13 мг/л (рис. 1а).

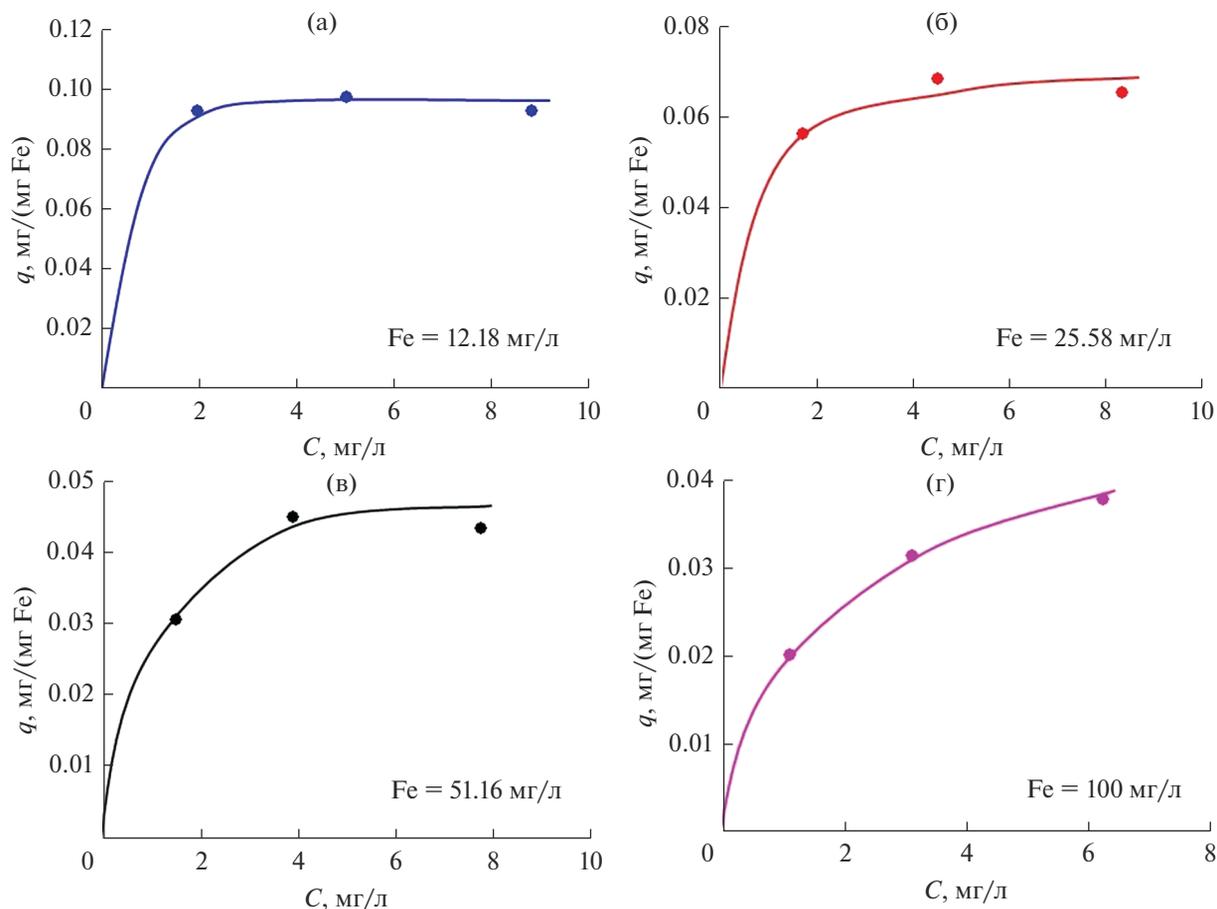
Изотермы сорбции ионов никеля при рН 7 на образовавшемся при рН 7 осадке гидроксида железа(III), рассчитанные по данным, представленным на рис. 1а показаны на рис. 1б. Отметим, что величина сорбции  $q$  на рис. 1б имеет размерность мг/(мг Fe). Это означает, что расчет сделан на начальную концентрацию ионов железа(III) в растворе, а не на концентрацию образовавшегося в нем осадка гидроксида железа(III), который в данном случае является сорбентом:

$$q = \frac{C_{in} - C}{C_{Fe}}, \quad (1)$$

где  $C_{in}$  – начальная концентрация ионов никеля в растворе, мг/л.

Такой выбор расчета величины  $q$  обусловлен удобством последующего возможного использования полученных результатов на практике в технологических расчетах.

Из рис. 1б видно, что вместо одной ожидаемой обобщающей кривой имеют место три отдельные изотермы сорбции. Необычный вид зависимости на рис. 1б можно объяснить, если предположить, что осадки гидроксида железа(III), осажденные при разных начальных концентрациях ионов железа(III) в модельном растворе, имеют различную удельную поверхность. Другими словами, отсутствует прямая пропорциональность между начальной концентрацией ионов железа(III), введенных в раствор, и общей площадью поверхности образующихся при этом осадков гидроксида железа(III). Это предположение подтверждает рис. 2. На нем приведены изотермы сорбции, рассчитанные по данным рис. 1а для одинаковых начальных концентраций ионов железа(III), введенных в модельный раствор в нача-



**Рис. 2.** Изотермы сорбции ионов никеля при pH 7 осадками гидроксида железа(III), полученными осаждением в модельном растворе при pH 7 при разных начальных концентрациях ионов железа(III): (а)  $C_{\text{Fe}} = 12.18$  мг/л, (б)  $C_{\text{Fe}} = 25.58$  мг/л, (в)  $C_{\text{Fe}} = 51.16$  мг/л, (г)  $C_{\text{Fe}} = 100$  мг/л.

ле опыта для получения в нем осадка гидроксида железа(III).

Из рис. 2 видно, что при таком расчете изотерм сорбции для каждой начальной концентрации ионов железа(III), введенной в раствор для получения осадка гидроксида железа(III), наблюдается сорбционная зависимость, которую можно отнести к типичным изотермам L-типа [19]. Такой тип изотерм сорбции обычно хорошо описывается классическим уравнением Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции

$$q = q_{\infty} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (2)$$

и эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F C^n, \quad (3)$$

где  $q_{\infty}$  – емкость адсорбционного монослоя сорбента, мг/(мг Fe);  $K_L$  – константа адсорбционного равновесия, л/мг;  $K_F$  – коэффициент пропорциональности;  $n$  – показатель степени ( $n > 1$ ).

Линейные формы уравнений (2) и (3) имеют, соответственно, следующий вид:

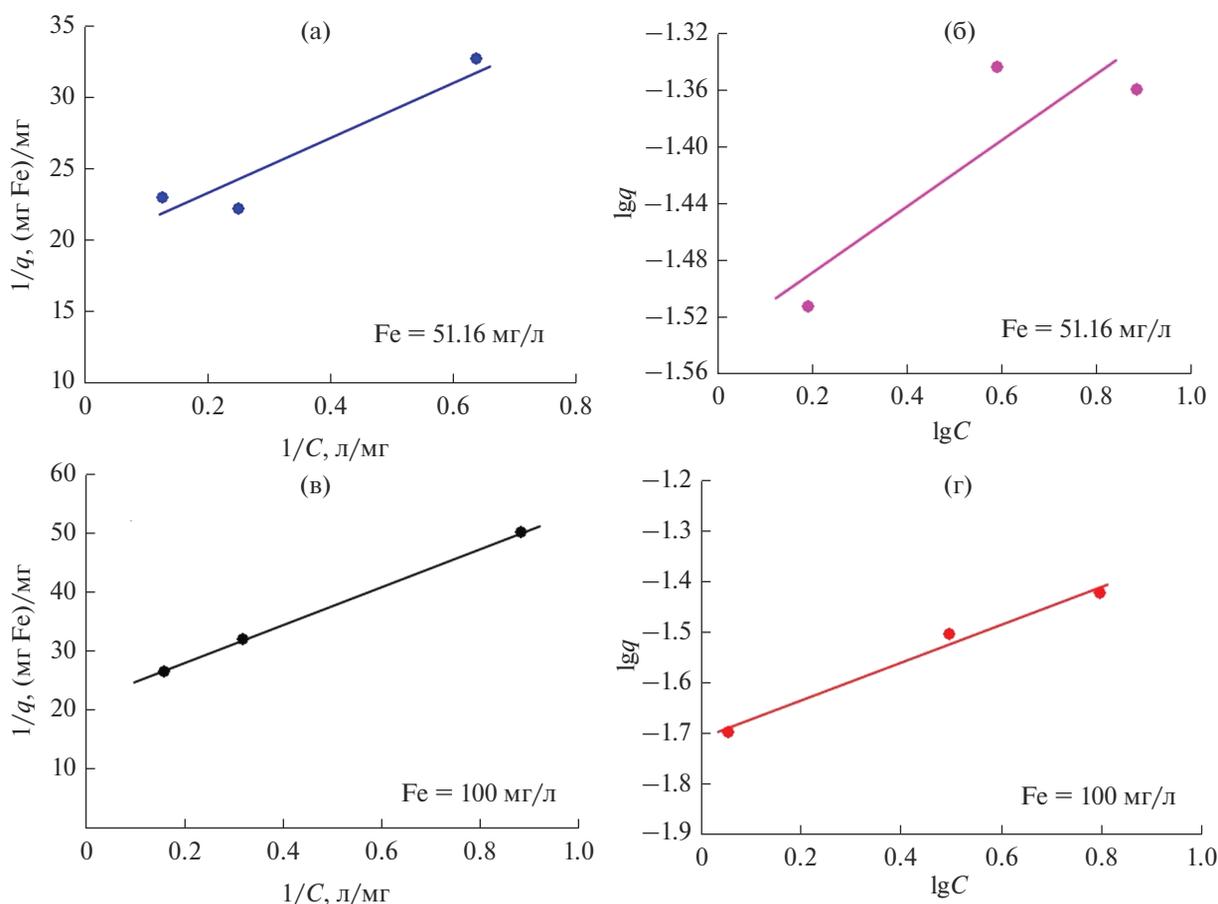
$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\infty}} + \frac{1}{q_{\infty} K_L} \frac{1}{C}, \quad (4)$$

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C. \quad (5)$$

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (4) и (5) показаны на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что все полученные экспериментальные точки могут быть аппроксимированы прямыми. Это свидетельствует о том, что сорбция ионов никеля образовавшимся в модельном растворе осадком гидроксида железа(III) может быть с удовлетворительной точностью описано классическими изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Рассчитанные по экспериментальным данным параметры уравнений (2) и (3) приведены в табл. 1.

Сравнение коэффициентов корреляции уравнений (2) и (3) (см. табл. 1) показывает, что они



**Рис. 3.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7, в координатах уравнений: (а, в) – (4), и (б, г) – (5); (а, б)  $C_{Fe} = 51.16$  мг/л, (в, д)  $C_{Fe} = 100$  мг/л.

близки между собой. Однако видно, что уравнение Ленгмюра несколько лучше описывает сорбцию ионов никеля на гидроксида железа(III). Кроме того, в отличие от выражения (3), параметры уравнения Ленгмюра имеют ясный физический смысл. Это позволяет в дальнейшем сравнить их с опубликованными в литературе данными по сорбции ионов никеля другими сорбентами.

Если проанализировать изменение сорбционной емкости осадков гидроксида железа(III), образовавшихся при разной начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе, то видно, что с ростом  $C_{Fe}$  величина  $q_{\infty}$  падает. Это свидетельствует о снижении удельной поверхности образовавшихся осадков гидроксида железа(III), что, по-видимому, связано с коагуляцией (агрегацией) частиц осадков.

Как известно, при осаждении гидроксида железа(III) происходит агрегация частиц образующегося осадка. Очевидно, что чем больше первоначальных частиц осадка в растворе (что в нашем случае эквивалентно повышению начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе), тем сильнее они коагулируют и тем больше

размер образующихся агрегатов из этих первичных частиц. При этом, естественно, происходит перекрывание поверхностей первичных частиц в агрегатах, т.е. часть их поверхности внутри агрегатов становится недоступной для раствора, что приводит к снижению удельной поверхности такого агрегированного осадка. Этим, видимо, и объясняется наблюдаемое снижение сорбционной емкости осадков гидроксида железа(III) с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе.

Кроме снижения  $q_{\infty}$  с ростом  $C_{Fe}$  наблюдается также уменьшение значения величины константы адсорбционного равновесия  $K_L$ , что указывает на изменение состояния поверхности осадка гидроксида железа(III) при коагуляции (агрегации) его частиц.

Представляет интерес также оценка энергии взаимодействия адсорбированного вещества с сорбентом. Для этого часто используется уравнение Дубинина–Радушкевича [20, 21]:

$$q = q_{\infty} \exp(-k\epsilon^2) \quad (6)$$

**Таблица 1.** Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича при сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7 и разных начальных концентрациях ионов железа(III) в нем.  $R$  – коэффициент корреляции

Начальная концентрация ионов железа(III) в модельном растворе, мг/л	12.18	25.58	51.16	100
Параметры уравнения Фрейндлиха				
$K_F$	0.0893	0.0548	0.0292	0.0195
$n$	17.953	9.747	4.344	2.670
$R$	0.999	0.811	0.869	0.993
Параметры уравнения Ленгмюра				
$q_\infty$ , мг/(мг Fe)	0.1012	0.0714	0.0532	0.0463
$K_L$ , л/мг	5.497	2.305	0.906	0.672
$R$	0.999	0.913	0.954	0.999
Параметры уравнения Дубинина–Радушкевича				
$q_\infty$ , мг/(мг Fe)	0.099	0.0682	0.0467	0.0372
$E$ , кДж/моль	2.797	1.884	1.353	1.403
$R$	0.999	0.937	0.974	0.988

или (после логарифмирования) в линейной форме:

$$\ln q = \ln q_\infty - k\varepsilon^2, \quad (7)$$

где  $k$  – константа, относящаяся к средней энергии адсорбции;  $\varepsilon$  – потенциал Поляни, рассчитываемый по формуле

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C). \quad (8)$$

Свободная энергия адсорбции ( $E$ ) находится по уравнению:

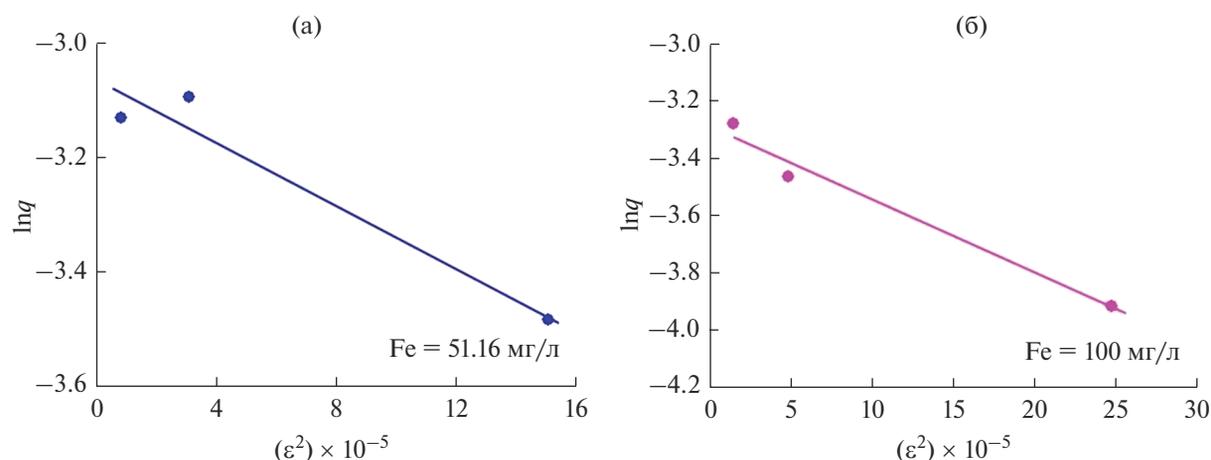
$$E = 1/\sqrt{2k}. \quad (9)$$

Известно, что если  $E$  лежит в диапазоне 8–16 кДж/моль, то процесс адсорбции протекает

путем ионного обмена. При  $E < 8$  кДж/моль имеет место физическая адсорбция [20, 21].

Типичные результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнения (7) приведены на рис. 4, а его параметры – в табл. 1.

Из рис. 4 и данных табл. 1 видно, что уравнение Дубинина–Радушкевича описывает полученные результаты примерно с такой же точностью, что и изотерма Ленгмюра. Рассчитанные по уравнению Дубинина–Радушкевича емкости адсорбционного монослоя осадков гидроксида железа(III), образовавшихся при разных значениях начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе, по отношению к ионам ни-



**Рис. 4.** Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 7 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 7, в координатах уравнения (7); (а)  $C_{Fe} = 51.16$  мг/л, (б)  $C_{Fe} = 100$  мг/л.

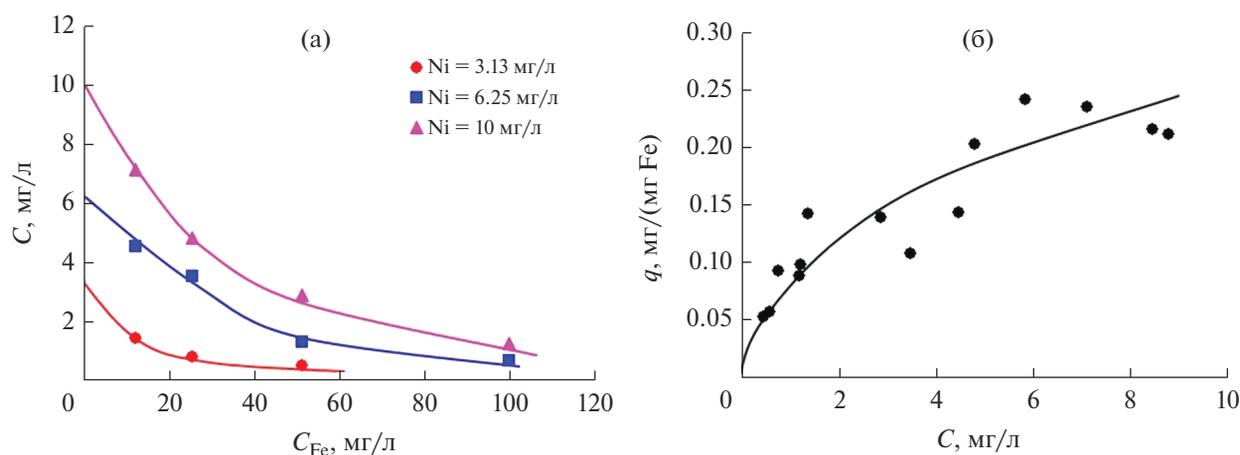


Рис. 5. (а) Изменение концентрации ионов никеля в модельном растворе при его сорбции при pH 8 на образовавшемся в растворе при pH 8 осадке гидроксида железа(III); (б) изотерма сорбции ионов никеля на осадке гидроксида железа(III) при pH 8.

келя очень близки к величинам, найденным из изотермы Ленгмюра. Найденное значение свободной энергии адсорбции ( $E$ ) не превышает 8 кДж/моль (см. табл. 1), что указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III).

#### Сорбция при pH 8

Изменение остаточной концентрации ионов никеля в модельном растворе при pH 8 с увеличением в нем начальной концентрации ионов железа(III), введенных в раствор для осаждения гидроксида железа(III), показано на рис. 5а. Как видно, в данном случае наблюдается более сильное снижение концентрации ионов никеля в растворе при увеличении в нем концентрации осадка гидроксида железа(III), образовавшегося в этом растворе при pH 8, по сравнению с аналогичным процессом при pH 7 (см. рис. 1а). Так, при начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе 100 мг/л, концентрация ионов никеля в растворе снижается с 10 до 1.22 мг/л и с 6.25 до 0.62 мг/л (рис. 5а), а не до 6.24 и 3.13 мг/л соответственно, как это имело место при pH 7 (см. рис. 1а). Аналогично, при начальной концентрации ионов железа(III) в модельном растворе 51.16 мг/л концентрация ионов никеля в нем падает с 3.13 до 0.48 мг/л, а не до 1.56 мг/л, как при pH 7.

Изотерма сорбции ионов никеля при pH 8 на образовавшемся в модельном растворе при pH 8 осадке гидроксида железа(III), рассчитанная по данным, представленным на рис. 5а, а также по результатам дополнительных сорбционных экспериментов при  $C_{\text{Fe}} = 100$  мг/л и концентрации ионов никеля в растворе 30 мг/л, показана на рис. 5б. Видно, что в этом случае, несмотря на

значительный разброс экспериментальных точек, все они, тем не менее, ложатся на одну кривую, которая так же, как и при pH 7, относится к типичным изотермам L-типа [19].

Отсутствие расслоения изотермы сорбции на три независимые кривые, как это наблюдалось при pH 7 (рис. 1б), объясняется, видимо, тем, что при pH 8 коагуляция частиц образовавшегося осадка гидроксида железа(III) протекает не так сильно и примерно одинаково при всех значениях  $C_{\text{Fe}}$ , и образующиеся при этом осадки имеют одинаковую удельную поверхность.

Результаты обработки экспериментальных данных в координатах уравнений (4), (5) и (7) показаны на рис. 6, а соответствующие значения параметров этих уравнений приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что в данном случае изотермы Фрейндлиха и Ленгмюра примерно с одинаковой точностью описывают сорбцию ионов никеля при pH 8 на осадке гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 8. Модель Дубинина–Радушкевича описывает этот процесс несколько хуже. Рассчитанная по формуле (7) емкость адсорбционного монослоя гидроксида железа(III) оказалась немного ниже найденной по уравнению Ленгмюра. Значение свободной энергии адсорбции ( $E$ ), также как и при pH 7, не превышает 8 кДж/моль (см. табл. 2). Это снова указывает на физическую природу адсорбции и исключает ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III). Если сравнить параметры уравнения Ленгмюра при pH 7 и 8, то видно, что емкость адсорбционного монослоя по ионам никеля при pH 8 в несколько раз превышает аналогичную величину для pH 7, а константа адсорбционного равновесия при pH 8 близка к  $K_L$  для  $C_{\text{Fe}} = 100$  мг/л при pH 7.

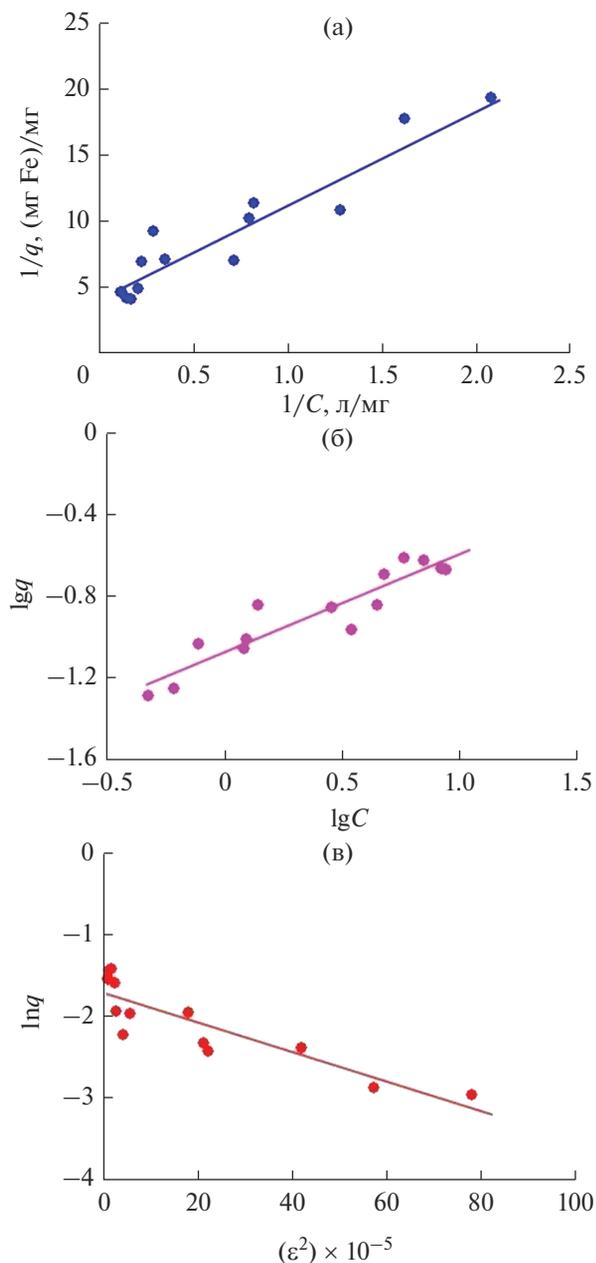


Рис. 6. Экспериментальные данные по сорбции ионов никеля при pH 8 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 8, в координатах уравнений: (а) – (4), (б) – (5) и (в) – (7).

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для сорбционной очистки загрязненных растворов от ионов никеля с помощью гидроксида железа(III), осажденного из раствора хлорида железа(III). Для этой цели уравнение (2), с учетом формулы (1), может быть приведено к виду:

$$C = C_{in} - \frac{q_{\infty} K_L C}{1 + K_L C} C_{Fe}. \quad (10)$$

Таблица 2. Параметры уравнений Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича при сорбции ионов никеля при pH 8 осадком гидроксида железа(III), осажденном в модельном растворе при pH 8

Параметры уравнения Фрейндлиха	
$K_F$	0.0843
$n$	2.132
$R$	0.927
Параметры уравнения Ленгмюра	
$q_{\infty}$ , мг/(мг Fe)	0.2424
$K_L$ , л/мг	0.5653
$R$	0.947
Параметры уравнения Дубинина–Радушкевича	
$q_{\infty}$ , мг/(мг Fe)	0.181
$E$ , кДж/моль	1.644
$R$	0.883

После ряда преобразований выражения (10) получается обычное полное квадратное уравнение, решением которого относительно  $C$  являются два корня, но из них по физическому смыслу подходит только один:

$$C = \frac{1}{2K_L} (-b + \sqrt{b^2 + 4K_L C_{in}}), \quad (11)$$

где  $b = 1 - K_L C_{in} + q_{\infty} K_L C_{Fe}$ .

Формула (11) позволяет подобрать концентрацию гидроксида железа(III), необходимую для очистки загрязненных растворов от ионов токсичного двухвалентного никеля до требуемой их остаточной концентрации в растворе.

Отметим также, что из табл. 1 и 2 видно, что гидроксид железа(III) обладает значительной сорбционной емкостью по отношению к ионам никеля. Однако для корректного сравнения с другими сорбентами необходимо ее пересчитать в общепринятую размерность мг на грамм сорбента. Во второй части данной работы будет показано, что осаждающийся в наших экспериментах гидроксид железа(III) имеет брутто-формулу  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Поэтому для pH 7, при начальной концентрации ионов железа в растворе 12.18, 25.58, 51.16 и 100 мг/л, емкость его монослоя  $q_{\infty}$  по ионам никеля составит, соответственно, 52.9, 37.4, 27.8 и 24.2 мг/г, а для pH 8 получим  $q_{\infty} = 126.8$  мг/г. Это достаточно высокие величины. Для сравнения, сорбционная емкость минерального фильтрующего материала МС в отношении ионов никеля при pH 7 равна 2.3 мг/г [22], сорбционная емкость бентонита – около 4.3 мг/г [21], а для ряда угольных и углеродных сорбентов лежит в пределах 0.004–225.6 мг/г [16, 20, 23–25]. Видно, что сорбционная емкость многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов по ионам никеля примерно на порядок ниже, чем у

полученного в наших экспериментах гидроксида железа(III).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования показали, что гидроксид железа(III), полученный осаждением из раствора хлорида железа(III) при pH 7 и 8, способен сорбировать на своей поверхности токсичные ионы двухвалентного никеля. При этом наиболее полно их удаление из очищаемого раствора происходит при проведении процесса сорбции при pH 8.

Удаление ионов никеля из раствора осадком гидроксида железа(III) при pH 7 и 8 с удовлетворительной точностью описывается классическими изотермами адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и Дубинина–Радушкевича.

Низкие значения свободной энергии адсорбции, не превышающие 8 кДж/моль, указывают на физическую природу адсорбции и исключают ионообменное взаимодействие ионов никеля с гидроксидом железа(III).

Сорбционная емкость гидроксида железа(III) по ионам никеля как при pH 7, так и при pH 8 почти на порядок превосходит аналогичную величину для многих минеральных, углеродных и угольных сорбентов.

При проведении процесса сорбции при pH 7 адсорбционная емкость осадков гидроксида железа(III) падает с ростом начальной концентрации ионов железа(III) в растворе, а при сорбции при pH 8 напротив остается постоянной и не зависит от начальной концентрации ионов железа(III) в растворе.

Полученные данные позволяют подбирать концентрацию осадка гидроксида железа(III), необходимую для достижения заданной глубины очистки загрязненных растворов от ионов никеля.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ (темы № АААА-А19-119031890025-9 и АААА-А19-119031890029-7), а также при финансовой поддержке Правительства Свердловской области и Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-48-660038.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.* // Водоснабжение и канализация. 2010. № 5–6. С. 113–118.
2. *Salnikow K., Zhitkovich A.* // Chem. Res. Toxicol. 2008. V. 21. P. 28–44. <https://doi.org/10.1021/tx700198a>
3. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risks to Humans: Chromium, Nickel and Welding Vol. 49, IARC, Lyon, France, 1990.
4. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
5. *Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Назирмадов Б.* // Журн. физической химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1653–1657.
6. *Егоров Ю.В.* Статистика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 200 с.
7. *Печенюк С.И.* // Успехи химии. 1992. Т. 61. В. 4. С. 711–733.
8. *Yang R., Tao J., Huang Q., Tie B., Lei M., Yang Y., Du H.* // J. Soil and Sediments. 2019. V. 19. P. 1319–1327. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2140-y>
9. *Esmadi F., Simm J.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1995. V. 104. P. 265–270.
10. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972. 158 с.
11. *Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н.* Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. Свердловск. УрО АН СССР. 1990. 246 с.
12. *Jambor J.L., Dutrizac J.E.* // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 7. P. 2549–2585.
13. *Печенюк С.И., Розачев Д.Л., Касиков А.Г., Попова Р.А., Залкинд О.А., Кузьмич Л.Ф.* // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 311–316.
14. *Cornell R.M., Giovanoli R., Schneider W.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 46. № 2. P. 115–134.
15. *Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Пермилова Л.П., Балашова В.В.* // Известия Академии наук СССР. Серия геологическая. 1973. № 4. С. 23–33.
16. *Линников О.Д., Родина И.В., Бакланова И.В., Сунцов А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 255–261. <https://doi.org/10.31857/S0044185621030165>
17. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1989. 448 с.
18. *Новиков Ю.В., Ласточкин К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. Изд. 2-е, дополненное и переработанное. М.: Медицина, 1990. 400 с.
19. *Limousin G., Gauder J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthès, Krimissa M.* // Applied Geochemistry. 2007. V. 22. P. 249–275. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>
20. *Yang S., Li J., Shao D., Hu J., Wang X.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 166. P. 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.003>
21. *Donat R., Akdogan A., Erdem E., Cetisli H.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 286. P. 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.045>
22. *Линников О.Д., Родина И.В.* // Химическая технология. 2020. Т. 21. № 5. С. 199–204. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2020-21-5-199-204>
23. *Sivrikaya S., Albayrak S., Imamoglu M., Gundogdu A. et al.* // Desalination and water treatment. 2021. V. 50. № 1–3. P. 2–13. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708234>
24. *Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V.* // Solid state Sciences. 2020. V. 108. P. 106429. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106429>
25. *Amin Islam Md., Rabiul Awual Md., Angove M.J.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V. 7. P. 103305. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103305>

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

---

**ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В СМЕСЯХ БОРНОЙ КИСЛОТЫ  
С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИМЕРАМИ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОГО  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

© 2022 г. В. А. Жорин<sup>1</sup> \*, М. Р. Киселев<sup>2</sup>, А. В. Грачев<sup>1</sup>, В. Ю. Бычков<sup>2</sup>, Н. В. Авраменко<sup>3</sup>,  
А. М. Парфенова<sup>3</sup>, В. А. Котенев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Учреждение российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, с. 3, Москва, Россия

\*e-mail: vzhorin@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 30.07.2022 г.

Принята к публикации 15.08.2022 г.

Методом ДСК, термогравиметрии и масс-спектрометрии исследовали термостимулированные процессы в смесях борной кислоты (БК) с нитридом бора (BN) и с алюминием, подвергнутых пластическому деформированию под давлением 0.5–4.0 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален. В исходной БК в диапазоне 20–200°C происходит отщепление воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом. По данным масс-спектрометрии в деформированной смеси БК-BN потери массы, связанные с вылетом воды, происходили в диапазоне 20–200°C и в диапазоне 250–450°C. Энтальпия эндопроцесса вылета воды в диапазоне 200–200°C снижалась с увеличением содержания в смесях BN и с увеличением давления деформирования, а в диапазоне 250–450°C оставалась постоянной. На термограмме исходной смеси БК-Al присутствовали эндопики связанные с вылетом воды и эндопик плавления алюминия, а на термограммах деформированных смесей регистрировали экзопик плавления алюминия и экзопик в температурном диапазоне 200–550°C.

*Ключевые слова:* метод ДСК, термогравиметрия, масс-спектрометрия, пластическое деформирование, смеси, алюминий, борная кислота

DOI: 10.31857/S0044185622060237

При пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляемом на аппарате высокого давления типа наковален, степени деформации могут достигать сотен и тысяч раз. При такой обработке в твердых телах с различным типом химической связи формируется большое количество структурных дефектов. В многокомпонентных смесях в результате деформирования формируются протяженные межфазные границы, на которых локализуются высокоактивные атомы и молекулы. При этом на границах раздела разнородных фаз возникают двойные электрические слои, возникновение которых связано с переносом зарядов из одного материала в другой. В этом случае приповерхностные атомы и молекулы оказываются в зоне действия градиентов электрических полей. Влияние таких полей на макроскопические свойства материалов мало, ес-

ли межфазная граница не велика. Но все может измениться, если сформировать протяженную границу, на которой будет находиться большинство атомов и молекул. Поляризация электронной структуры атомов и молекул в ДЭС может привести к существенным изменениям их химической активности. При пластическом деформировании под высоким давлением гетерогенных смесей в них происходит гомогенизация на атомно-молекулярном уровне низкомолекулярных органических компонентов [1, 2], полимеров [3–7], металлов [8–10]. В работе [11, 12] было установлено, что при пластическом деформировании смесей графита с порошкообразными металлами атомы металла внедряются в межслоевые пространства графита. Слоистой структурой подобно графиту обладает нитрид бора (BN), а молекулы борной кислоты (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) имеют плоскую струк-

туру. Нитрид бора является термостабильным соединением, а при нагревании БК происходит от-

щепление воды в результате протекания процесса поликонденсации по схеме [13]:



По данным ДСК этот процесс сопровождается эндотермическим эффектом и при этом происходит уменьшение массы образцов. В этой связи представляло интерес исследовать влияние пластического деформирования под высоким давлением на тепловые процессы в смесях БК–BN. Для сравнения были исследованы деформированные смеси БК с некоторыми полимерами и низкомолекулярными неорганическими соединениями, в частности, с алюминием.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (БК) марки ХЧ, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), поликарбонат (ПК), полиимид (ПИ), полифенилацетилен (ПФАЦ), алюминиевый порошок марки АСД8,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ацетиленовая сажа (С), Si,  $\text{SiO}_2$ , BN. Смеси порошков готовили в ступке. Деформирование исходных компонентов и металлополимерных смесей проводили при комнатной температуре под давлениями 1 и 2 ГПа на наковальнях из закаленной стали ХВГ с диаметром рабочих поверхностей 20 мм, а под давлением 4 ГПа на наковальнях из твердого сплава ВК6. Для анализа выбирали краевую зону образцов шириной 3 мм; толщина образцов в этой зоне составляла 80–100 мкм. Калориметрические измерения в температурном диапазоне 20–250°C проводили на калориметре Q100 TA INSTRUMENT, а в диапазоне 200–800 на калориметре Q600 TA INSTRUMENT при скорости нагревания 20 град мин<sup>-1</sup>; массу образцов варьировали в диапазоне 3–5 мг. Калориметрические измерения в температурном диапазоне 20–250°C проводили также на калориметре Netzsch-DSK Jupiter STA 449 F3. Масс-спектрометрический анализ выполнен используя термовесы SETSYS Evolution (Франция) в комплекте с масс-спектрометром OmniStar GSD 301 (Германия) при нагреве образца в интервале от 30 до 500°C в потоке He

(30 мл/мин) со скоростью 10°/мин. Часть выходящего газа направляли в масс-спектрометр для анализа.

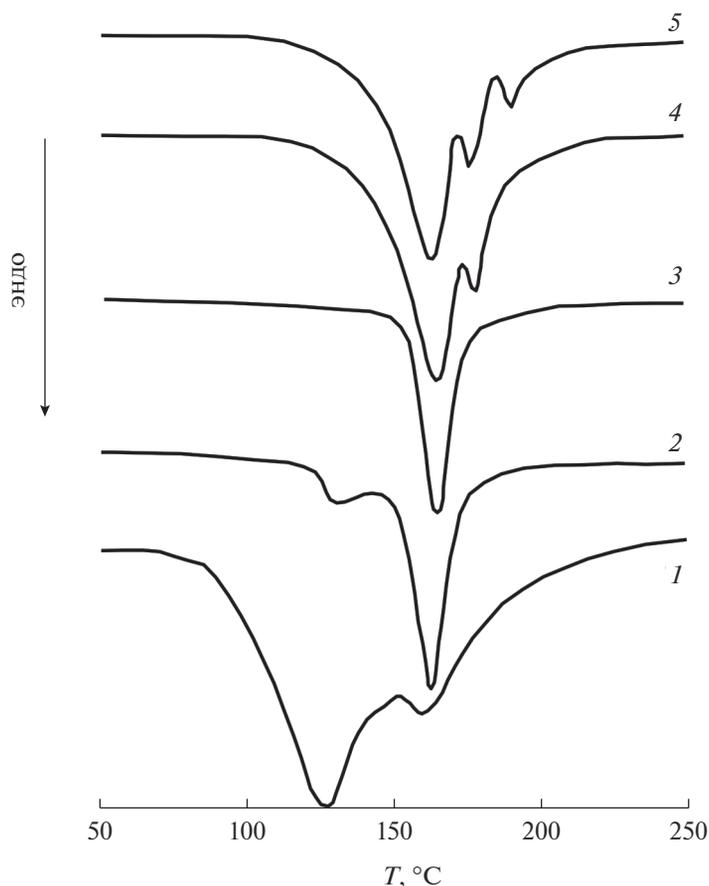
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Борная кислота (БК) при нагревании в диапазоне температур 100–150°C теряет одну молекулу воды в реакции  $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{HBO}_2$ ; при этом потеря массы составляет 28.6%. В диапазоне 150–220°C в реакции  $2 \text{HBO}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{B}_2\text{O}_3$  масса образца снижается на 10.6%. Таким образом, в диапазоне 100–220°C снижение массы в образцах составляет 39.2%. Выделению воды из БК соответствует эндотермический процесс, который на термограмме ДСК описываемый двумя перекрывающимися эндопиками с максимумами при 134 и 168°C и суммарной энтальпией 1300 Дж г<sup>-1</sup>; при этом доминирует эндопик с максимумом при 134°C (рис. 1). Оксид бора, образующийся при нагревании кислоты, может находиться в кристаллическом или аморфном состоянии. Кристаллическая фаза  $\text{B}_2\text{O}_3$  плавится при температуре 325–450°C – этому процессу на термограмме ДСК должен соответствовать эндотермический пик. Однако, в диапазоне температур 200–500°C не удалось обнаружить каких-либо тепловых эффектов. Это свидетельствует о том, что  $\text{B}_2\text{O}_3$ , образующийся при нагревании борной кислоты, находится в аморфном состоянии.

Деформирование БК под давлением 1–4 ГПа не приводило к изменениям на термограммах.

Деформированию под давлением 2 ГПа подвергали смеси БК с 30 мас. % низкомолекулярных неорганических компонентов, а также с некоторыми полимерами, у которых  $T_{\text{пл}}$  выше 200°C.

На рис. 1 представлена термограмма смеси БК с 30 мас. % BN, которая свидетельствует о сильном возрастании интенсивности пика с максимумом при 168°C. На термограммах смесей BN с углеродом, Si и  $\text{SiO}_2$  присутствовали только одиночные



**Рис. 1.** Термограмма исходной борной кислоты (1) и термограммы смесей борной кислоты с 30 мас. % BN (2), полифенилацетилена (3), полиимида (4), полиэтилентерефталата (5) после деформирования под давлением 2 ГПа.

эндотермические пики с максимумом при 162–168°C.

На термограмме смеси с 30 мас. % полифенилацетилена присутствует только пик с максимумом при 168°C, а на термограммах смесей с полиимидом и полиэтилентерефталатом доминировал эндотермический пик с максимумом при 164°C, а также присутствовали эндотерики малой интенсивности в диапазоне 180–200°C.

В деформированных смесях БК-Al регистрировали эндотермический процесс в диапазоне 20–200°C, экзотермический процесс в диапазоне 200–550°C, экзотермический процесс окисления алюминия при 620°C и эндотермический процесс плавления алюминия при 656°C.

Во всех деформированных смесях потери массы в диапазоне 20–200°C с поправкой на реальное содержание БК варьировались в пределах 36–38%.

Энтальпии эндотермических процессов в деформированных образцах, соответствующие выделению воды, мало различались в смесях с разными полимерами, но были ниже энтальпии эндотермического процесса выделения воды в исходной кислоте. В смесях с

низкомолекулярными компонентами энтальпии различались. Так, если в смесях с Al, C и SiO<sub>2</sub> энтальпии различались мало (800 и 950 Дж г<sup>-1</sup>), то в смесях с другими компонентами энтальпии эндотермического процесса лежали в диапазоне 550–650 Дж г<sup>-1</sup> (табл. 1).

Таким образом, во всех деформированных смесях вводимые в БК компоненты снижали эн-

**Таблица 1.** Энтальпии эндотермического процесса в диапазоне 20–200°C в смесях БК-30 мас. % добавки после деформирования под давлением 2 ГПа

Добавка	Энтальпия, Дж/г	Добавка	Энтальпия, Дж/г
МКЦ	950	Al	950
ПЭТФ	1000	C	900
ПК	1000	SiO <sub>2</sub>	800
ПИ	1000	Si	650
ПФАЦ	1000	Al(OH) <sub>3</sub>	600
		BN	550

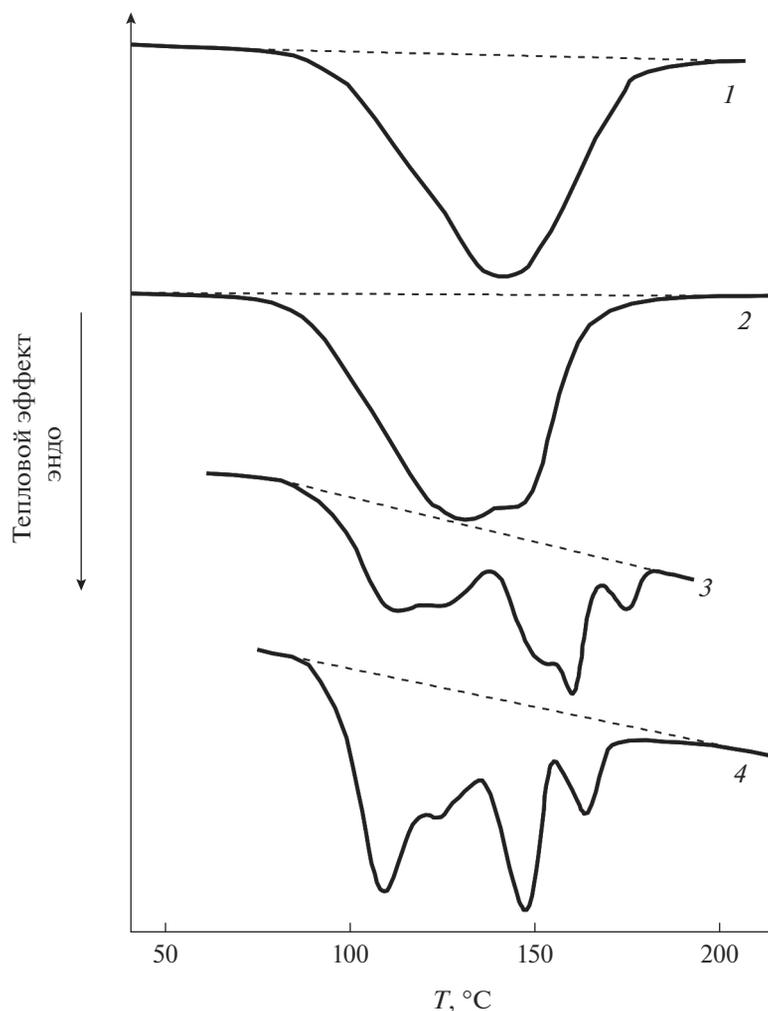


Рис. 2. Термограммы смесей БК–BN деформированных под давлением 2 ГПа, содержащих 5 (1), 10 (2), 25 (3) и 40 мас. % BN (4).

тальпию эндопроцесса выделения воды на 23–57%. Этот эффект свидетельствует о снижении энергии межатомного взаимодействия в молекулах  $\text{H}_3\text{BO}_3$  находящихся в окружении инородных молекул.

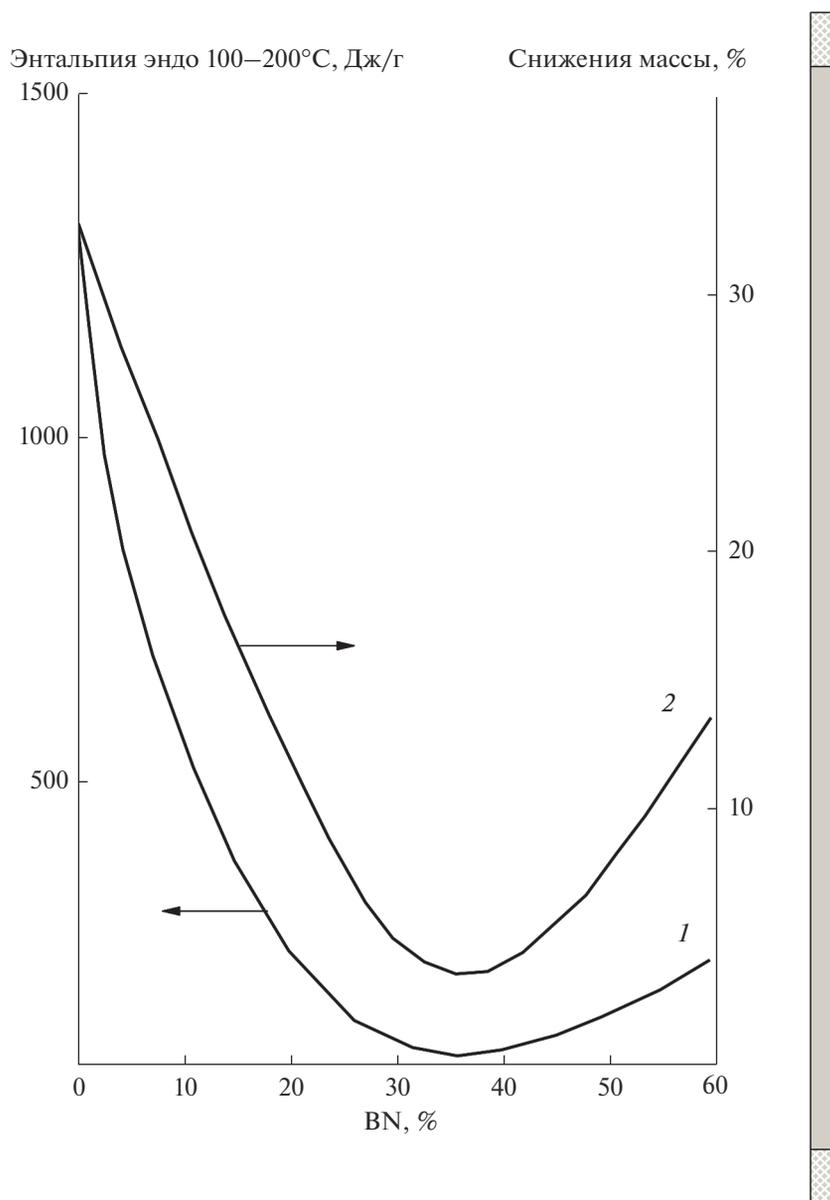
Энтальпия эндопроцесса зависела от содержания второго компонента. Так, если в случае смеси БК–50 мас. %  $\text{Al}(\text{OH})_3$  энтальпия снижалась в 1.4 раза, то в случае смеси БК–50 мас. % Al снижение достигало 6.5 раз.

Более подробно влияние вводимого компонента на энтальпию эндопроцесса в деформированных образцах исследовали на примере смесей БК–BN, деформированных под давлением 2 ГПа [14].

Нитрид бора при пластическом деформировании под высоким давлением, осуществляемом на аппарате высокого давления типа наковален меняет свои свойства. При пластическом деформировании под давлением 1 ГПа напряжение тече-

ния BN возрастает по мере увеличения степени деформации (угла поворота наковален). В то же время при деформировании смесей BN с ПЭ,  $\text{MoS}_2$  напряжение течения не менялось. Можно предположить, что введенные компоненты препятствуют образованию межслоевых сшивок в структуре BN. Этот эффект свидетельствует о том, что молекулы введенных компонентов могут прикипать в межслоевые пространства BN и препятствовать образованию межслоевых сшивок.

На рис. 2 приведены термограммы деформированных смесей БК–BN, вид которых зависел от соотношения компонентов. В исходной кислоте выделение воды является двухстадийным процессом, которому на термограммах соответствуют два эндотермических пика. В смесях, содержащих 5 и 10 мас. % BN, выделение воды, судя по термограммам, осуществляется в одну стадию. При концентрациях BN 25 мас. % и больше на



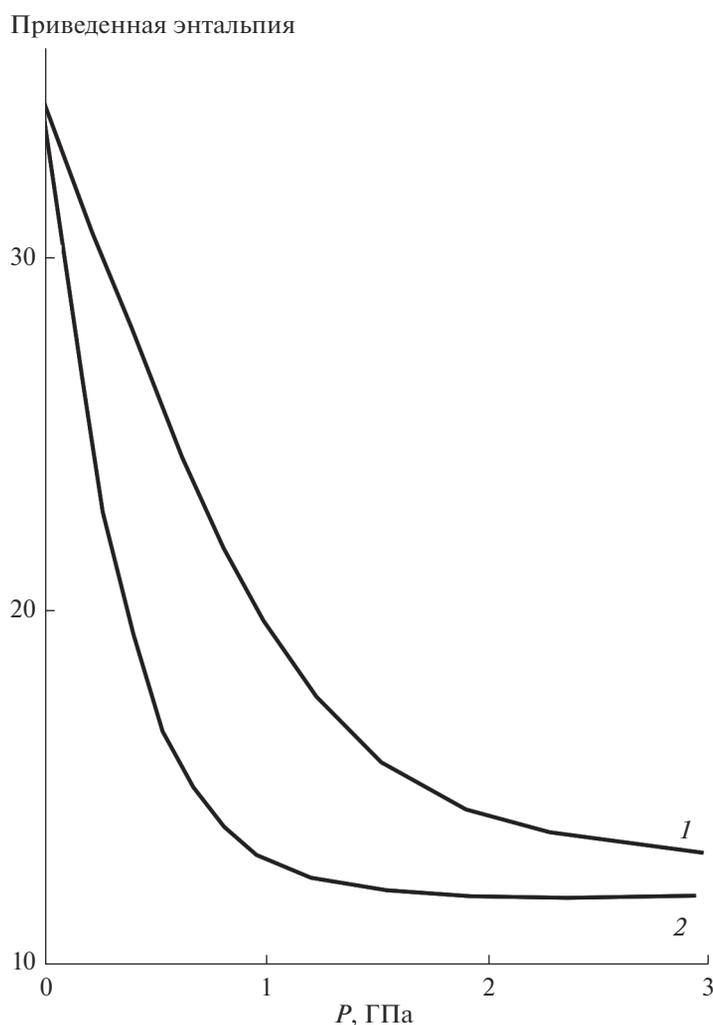
**Рис. 3.** Зависимость энтальпии эндопроцесса вылета воды (1) и количества выделяющейся воды (2) от содержания BN в смесях с борной кислотой после деформирования под давлением 2 ГПа.

термограммах присутствовали 4–5 эндотермических пиков. Максимумы эндопиков в смеси с 40 мас. % BN находились при 110, 125, 148 и 165°C. Пики значительно перекрывались и оценить вклад каждого из них в суммарный тепловой эффект не представляется возможным.

На рис. 3 приведены данные об энтальпиях эндопроцесса выделения воды для смесей с разным содержанием BN (энтальпии пересчитаны на 100% содержание кислоты). Видно, что при увеличении содержания в смесях BN энтальпия выделения воды снижается от 1300 Дж г<sup>-1</sup> в исходной кислоте до 30 Дж г<sup>-1</sup> в смеси с 35 мас. % BN.

При этом уменьшается и количество выделяющейся воды ( $-m$ , %).

В деформированных смесях в зависимости от соотношения компонентов меняются не только энтальпии эндопроцесса, но и количество выделяющейся воды. Для более корректного сравнения данных для смесей разного состава рассчитывали “приведенные энтальпии” ( $\Delta H_{\text{прив}}$ ) – экспериментальные значения энтальпий относили к соответствующему снижению массы. На рис. 4 приведены барические зависимости  $\Delta H_{\text{прив}}$  для смесей БК с 20 и 50 мас. % BN, которые свидетельствуют о том, что увеличение давления обра-



**Рис. 4.** Зависимость “приведенной энтальпии” ( $\Delta H_{\text{прив}}$ ) от давления деформирования для смесей БК–20 мас. % VN (1) и смеси БК–50 мас. % VN (2).

ботки приводит к уменьшению  $\Delta H_{\text{прив}}$  и этот эффект сильнее выражен в смеси БК–50 мас. % VN.

В исходной БК снижение массы при нагревании связанное с выделением воды составляет 38%. Во всех смесях БК–VN обработанных под

**Таблица 2.** Энтальпия эндопроцесса ( $\Delta H$ , Дж/г), потери массы ( $-m$ , %) и приведенная энтальпия ( $\Delta H_{\text{прив}}$ ) для деформированных смесей с разным содержанием VN в диапазоне 200–450°C

VN, %	$\Delta H$ , Дж/г	$-m$ , %	$\Delta H_{\text{прив}}$
5	107	4.3	24.9
10	353	12.2	28.9
15	340	13.0	26.0
25	265	9.0	29.4
40	376	13.5	27.8
60	170	6.1	27.8

давлением 2 ГПа снижение массы было всегда меньше расчетного содержания в них воды. На рис. 5 представлены данные о потерях массы в деформированных смесях в зависимости от содержания VN в температурном диапазоне до 200°C. При содержании в смесях до 25 мас. % VN количество выделяющейся воды снижается линейно почти в 7 раз, а при больших содержаниях VN скорость снижения массы значительно уменьшается.

На термограммах всех деформированных смесей наряду с эндопиком в диапазоне 20–200°C присутствовал эндопик в диапазоне 250–450°C, также сопровождавшийся снижением массы. На рис. 6 приведены термограммы деформированных смесей разного состава. Видно, что на термограмме смеси с 10 мас. % VN присутствуют три перекрывающиеся эндопика, а при увеличении

содержания в смесях BN процесс описывается широким одиночным эндопиком.

В табл. 2 приведены значения энтальпий эндо-процессов с поправкой на содержание BN и потери массы в температурном диапазоне 250–450°C, а также рассчитанные значения  $\Delta H_{\text{прив}}$ , которые в этом температурном диапазоне мало зависят от состава смесей.

Следует отметить, что суммарное снижение массы в диапазоне 20–450°C мало отличалось от расчетного количества воды в смесевых образцах. На рис. 7 приведены значения  $\Delta H_{\text{прив}}$  для температурного диапазона 100–450°C (отношение суммарного теплового эффекта в деформированных смесях к суммарным потерям массы). Видно, что при увеличении содержания в смесях BN происходит уменьшение  $\Delta H_{\text{прив}}$  — при 5 мас. % BN происходит снижение в 1.5 раза по сравнению с исходной БК, а потом при увеличении содержания BN от 5 до 60 мас. % снижение еще в 2.4 раза. Снижение  $\Delta H_{\text{прив}}$  свидетельствует о том, что в деформированных смесях происходит уменьшение энергии межатомных связей в молекуле кислоты.

В деформированных образцах после завершения эндопроцесса в диапазоне 20–200°C и началом эндопроцесса в диапазоне 250–450°C регистрировали потери массы в 3.0–4.7%, проходившие без теплового эффекта.

Таким образом, в исходной борной кислоте отщепление двух молекул воды происходит в температурном диапазоне 100–200°C о чем свидетельствуют два эндопика на термограммах ДСК. В деформированных смесях БК–BN выделение воды также происходит в два этапа, но происходит это в двух диапазонах: 100–200 и 250–450°C.

Результаты, полученные для смесей БК–BN, свидетельствуют о том, что содержащаяся и отщепляемая в БК вода, полностью выделяется из деформированных смесей при 450°C. Этот эффект может быть связан с тем, что часть высвобождающихся молекул воды образует связи с молекулами BN, находящимися на поверхности частиц нитрида бора, которые разрушаются при высоких температурах. В работе [12] было установлено, что при пластическом деформировании под высоким давлением смесей графита с дисперсными металлами атомы металла проникают в межслоевые пространства графита. Вторая причина такого поведения деформированных смесей БК–BN может быть связана с проникновением молекул кислоты в межслоевые пространства слоистого BN и выделение воды при разложении интеркалированных молекул БК происходит именно из межслоевых пространств BN.

Для анализа продуктов, вылетающих в разных температурных диапазонах при нагревании де-

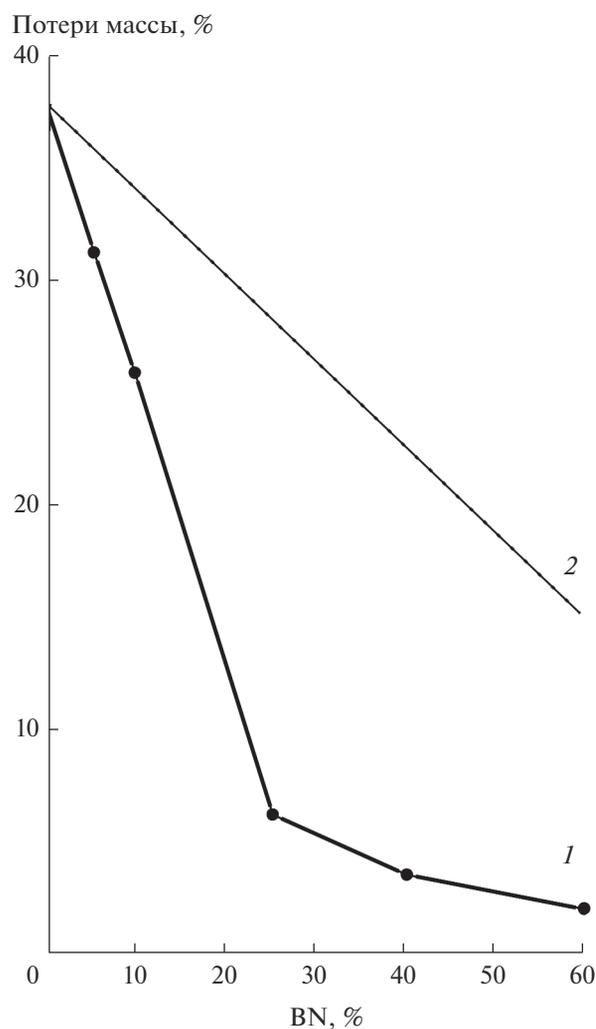
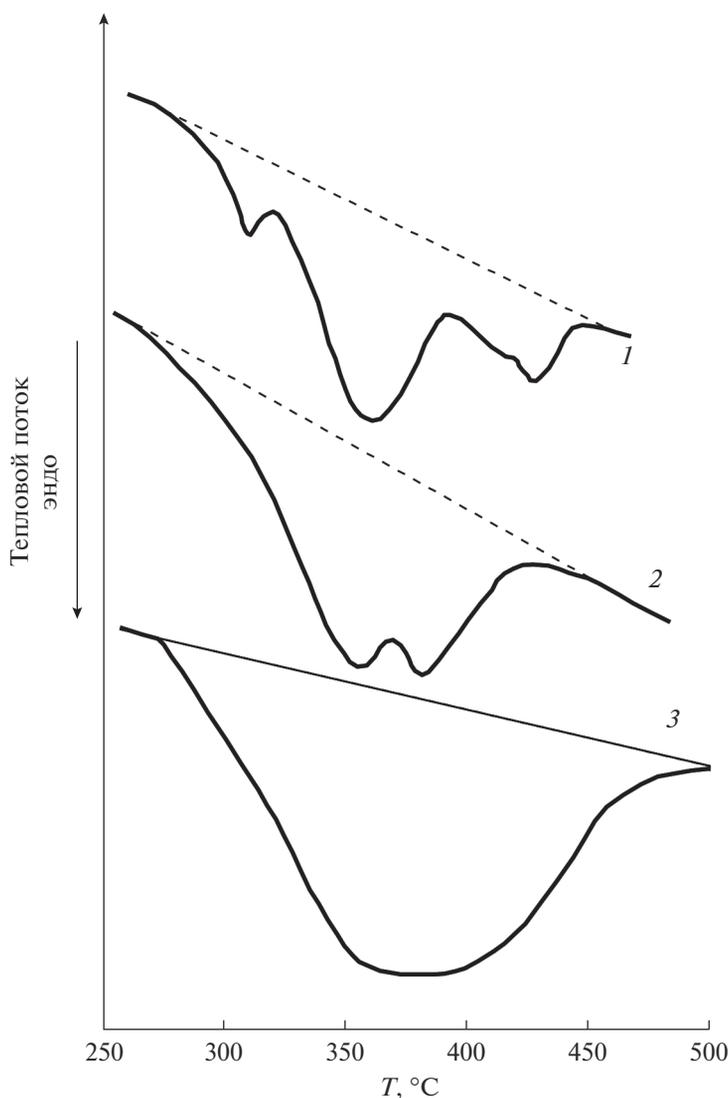


Рис. 5. Экспериментальная зависимость снижения массы в деформированных смесях БК–BN (1) и рассчитанная зависимость массовых потерь (2) при нагревании смесей в температурном диапазоне до 200°C.

формированных смесей, были проведены масс-спектрометрические измерения. На рис. 8 приведена температурная зависимости снижения веса образца и выделения газообразного продукта с величиной  $m/z=18$  ( $m$  — молекулярная масса продукта,  $z$  — заряд молекулярного фрагмента — такое соотношению  $m/z$  соответствует воде). Из совпадения положения пиков потери веса и выделения продукта с  $m/z=18$  на температурной шкале следует, что в обоих температурных диапазонах потеря веса связана с выделением воды.

При пластическом деформировании под высоким давлением смесей, содержащих алюминий, частицы металлы будут деформироваться в плоскости течения. При этом на металлических частицах будут формироваться свежескрытые поверхности с высокоактивными атомами алю-



**Рис. 6.** Термограммы смесей БК–BN в диапазоне 250–500°C деформированных под давлением 2 ГПа, содержащие 10 (1), 40 (2) и 60% (3) BN.

миния, которые могут взаимодействовать с компонентами смесей –  $B_2O_3$ ,  $H_2O$  и BN. В этой связи представляло интерес сравнить результаты для смесей БК с нитридом бора и с алюминием.

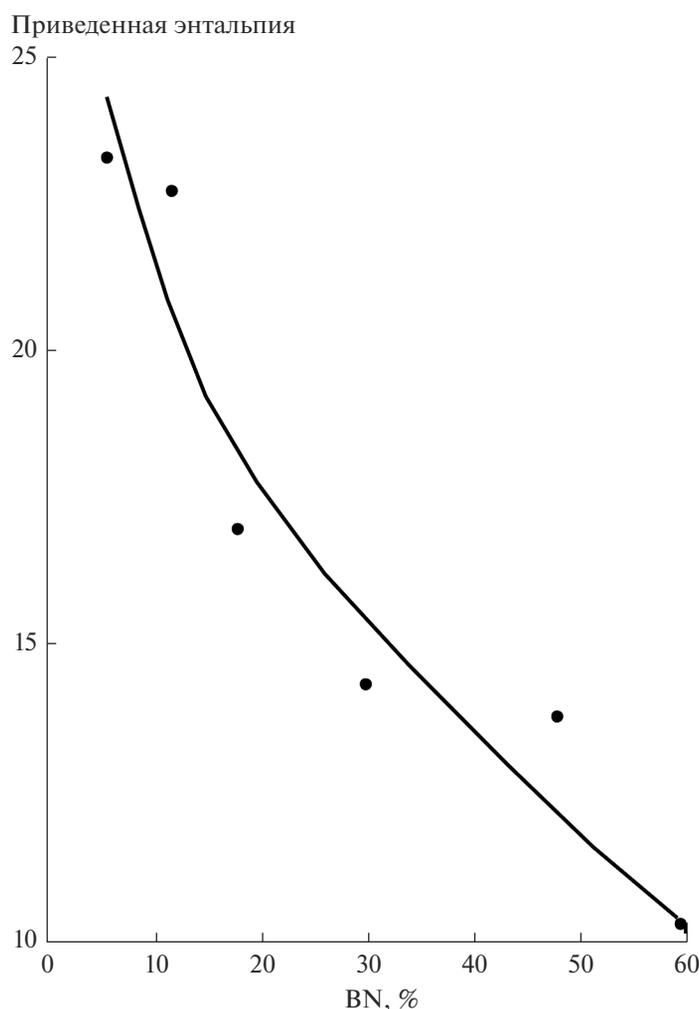
На рис. 9 приведена термограмма исходной смеси BN–50 мас. % Al и смеси после деформирования под давлением 2 ГПа. На термограмме исходной смеси смеси BN–50 мас. % Al в температурном диапазоне 20–200°C присутствуют два перекрывающихся эндопика с максимумами при 125 и 162°C и суммарной энтальпией 650–700 Дж г<sup>-1</sup>. Этот эндотермический процесс сопровождается снижением массы. При температуре 655°C на термограмме присутствует эндотермический пик плавления алюминия с энтальпией 145 Дж г<sup>-1</sup>. По данным работы [11] термограмма алюминия, подвергнутого пластиче-

скому деформированию под давлением, не отличалась от термограммы исходного алюминия.

На термограмме смеси деформированной под давлением 2 ГПа (рис. 9) наряду с эндотермическим процессом выделения воды и плавления алюминия присутствует экзотермический пик в широком температурном диапазоне (200–550°C), сопровождающийся снижением массы, а также экзотермический пик с максимумом при 620°C, соответствующий окислению алюминия и сопровождающийся увеличением массы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

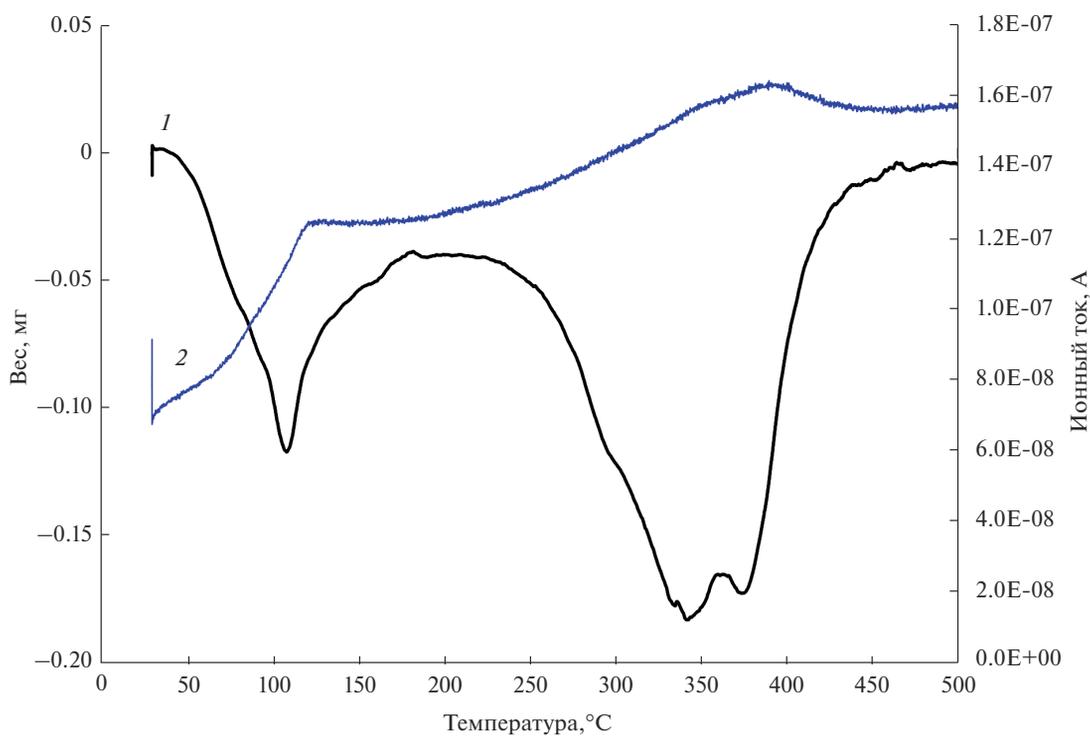
Борная кислота (БК) при нагревании разлагается в  $T$ -диапазоне 20–200°C с выделением воды. Этот процесс сопровождается уменьшением мас-



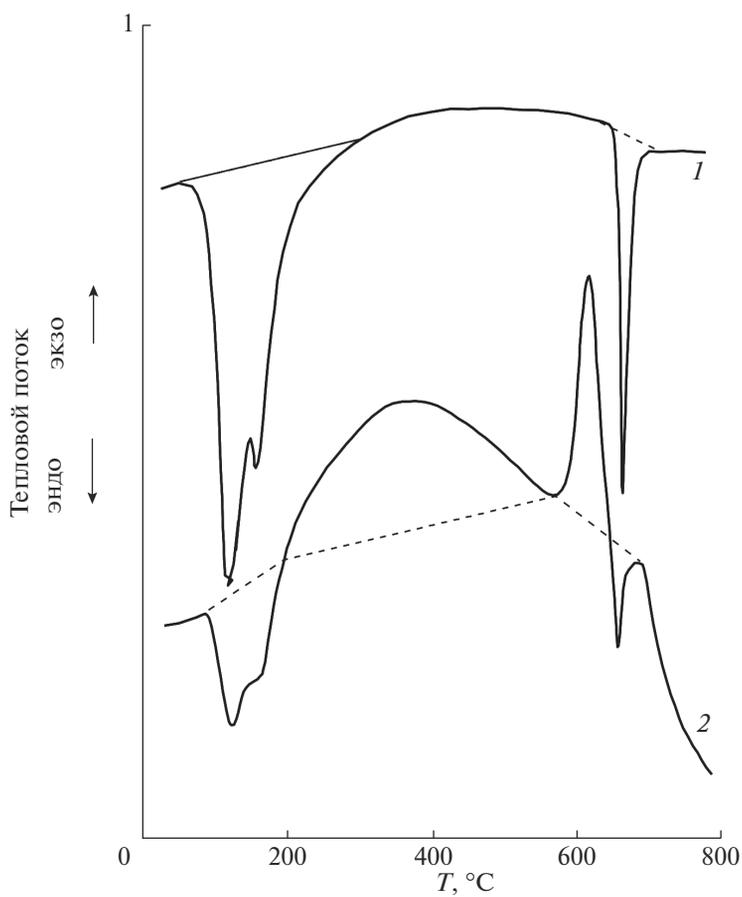
**Рис. 7.** Зависимость приведенной энтальпии для эндопроцесса в смеси БК–BN диапазоне 100–450°С от содержания в смеси BN.

сы вещества, а на термограмме ДСК в этом  $T$ -диапазоне присутствуют два перекрывающихся эндотермических пика. Пластическое деформирование под давлением не приводит к каким-либо изменениям в поведении БК при ДСК- и термогравиметрическом анализе. Обработка под давлением смесей БК с полимерами и низкомолекулярными неорганическими соединениями приводила к снижению энтальпии эндопроцесса выделения воды. Этот эффект сильнее выражен в смесях с низкомолекулярными компонентами, чем с полимерами. Наиболее сильно эффект снижения энтальпии теплового процесса проявляется в смесях с BN, имеющих слоистую структуру. Для корректного сравнения интенсивности теплового процесса энтальпию теплового эффекта соотносили с уменьшением массы образцов – приведенная энтальпия. На примере смесей БК–BN установлено, что снижение приведенной эн-

тальпии эндопроцесса, тем больше, чем больше BN содержится в деформированной смеси и чем выше давление деформирования. Эндотермические процессы в деформированных смесях БК–BN протекали в двух  $T$ -диапазонах: 20–200 и 250–450°С. Приведенная энтальпия в низкотемпературном диапазоне снижалась с увеличением содержания в смесях BN, то есть отщепление воды в молекулах БК зависело от молекулярного окружения – количества молекул BN, снижаясь от 24 в смеси с 5 мас. % BN до 10 в смеси содержащей 60 мас. % BN. В то же время в  $T$ -диапазоне 250–450°С значение приведенной энтальпии практически не зависело от состава смесей. Такое различие может быть связано с тем, что часть молекул БК во время пластического деформирования внедряется в межслоевые пространства BN и в этом случае молекулярное окружение кислоты не зависит от состава смесей.



**Рис. 8.** Температурная зависимость уменьшения массы в смеси БК–BN = 50–50 деформированной под давлением 1 ГПа (1) и сигнала масс-спектрометра при величине  $m/z + 18$  ( $H_2O$ ) (2).



**Рис. 9.** Термограмма исходной смеси БК–50 мас. % Al (1) и смеси деформированной под давлением 2 ГПа (2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 3. С. 647–649.
2. Жорин В.А., Жаров А.А., Киссин Ю.В., Ениколопян Н.С. // Известия АН СССР. Сер. химич. 1977. № 3. С. 717–718.
3. Жорин В.А., Киссин Ю.В., Фридман Н.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 1. С. 118–121.
4. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 5. С. 1153–1156.
5. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 436–443.
6. Жорин В.А., Миронов Н.А., Никольский В.Г., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. Соед. А. 1979. Т. 22. № 2. С. 397–402.
7. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 374–381.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Мухина Л.Л., Пуряева Т.П., Разумовская И.В. // Химическая физика. 2008. Т. 27. № 2. С. 39–46.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физико-химия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 530–538.
10. Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 1. С. 57–64.
11. Рочев В.Я., Кукушкина Л.Б., Жорин В.А., Стукан Р.А., Квачева Л.Д., Новиков Ю.Н., Вольпин М.Е., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 904–907.
12. Жорин В.А., Нефедьев А.В., Линский В.А., Новиков Ю.Н., Стукан Р.А., Вольпин М.Е., Гольданский В.И., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 3. С. 598–600.
13. Brazhkin V.V., Katayama Y., Inamura Y., Kondrin M.V., Lyapin A.G., Popova S.V., Voloshin R.N. // JETP Letters. 2003. V. 78. № 6. P. 845.
14. Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Журн. физич. химии. 1985. Т. LIX. № 4. С. 1010–1011.

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

---

УДК 544.72544.22544.35

**ОБРАЗОВАНИЕ И РАСПАД КЛАСТЕРНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ИОНИЗАЦИИ  
В ПОЛЯХ ВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ**© 2022 г. И. С. Пыцкий<sup>1</sup>, \*, Е. С. Кузнецова<sup>1</sup>, А. К. Буряк<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: ivanpic4586@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В работе приведены данные по масс-спектрометрическому исследованию аминокислот и дипептидов в условиях ионизации электрораспылением. Показано, что образование молекулярного иона зависит не только от природы ионизируемого соединения, но и от его концентрации в исследуемом растворе. При регистрации масс-спектров обнаружены продукты распада исследуемых молекул, а также продукты их взаимодействия друг с другом. Показано, что характер масс-спектра может меняться в зависимости от концентрации исследуемого соединения. Приведены основные выводы о физикохимии взаимодействия молекул в растворе между собой. Показано, что интенсивность деструкции и ассоциации различных молекул зависит от концентрации вещества в растворе и геометрии молекул.

*Ключевые слова:* масс-спектрометрия, электрораспыление, аминокислоты, ионизация, кластеры

DOI: 10.31857/S0044185622060146

**ВВЕДЕНИЕ**

Физикохимия процессов ионизации – важная область прикладных и фундаментальных исследований. Процессы ионизации широко используются в области масс-спектрометрии для определения состава сложных смесей по их масс-спектрам [1]. В то же время, использование масс-спектров как физико-химической характеристики соединений значительно затрудняется при использовании мягких методов ионизации из-за значительного влияния межмолекулярных взаимодействий при росте концентрации соединений. Целью данной работы является поиск и установление закономерностей распада и образования заряженных частиц в условиях ионизации в полях высокой напряженности.

Общеизвестно, что ионизация в электроспрее дает весьма информативные масс-спектры индивидуальных соединений [2, 3], однако, качественный состав спектров зависит от множества параметров, что значительно затрудняет как аналитические исследования, так и физико-химические изыскания [4–7]. Одним из важных условий использования любого научного метода является воспроизводимость результатов. В настоящей работе будет показано, что при ионизации в электроспрее состав масс-спектров меняется также при изменении концентрации исследуемого со-

единения. В качестве объектов исследования выбраны пять аминокислот с радикалами различной природы для четкого выявления зависимости механизма ионизации от структуры.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для проведения исследований использовали масс-спектрометр Bruker MAXIS IMPACT с источником ионизации в электроспрее. Параметры ионизации: скорость потока жидкой фазы – 0.25 мл/мин, состав жидкой фазы: вода–ацетонитрил 50 : 50. Напряжение на игле распылителя 4 кВ. Поток азота – 4 л/мин, температура – 200°C. В качестве устройства ввода пробы в систему использовали жидкостный хроматограф Agilent 1260 Infinity, ввод производили с использованием автосамплера и крана-дозатора на 200 мкл.

В качестве исследуемых соединений использовали аминокислоты и короткие пептиды: диглицин – представитель ряда дипептидов линейных аминокислот, тирозин – ароматическая замещенная аминокислота, триптофан – полигетероциклическая аминокислота. Концентрации аминокислот варьировались в диапазоне трех порядков аналитического интервала [8, 9] от 1 до 1000 мкг/л.

Масс-спектры получали в режиме постоянной регистрации потока со скоростью записи 3, 5, и

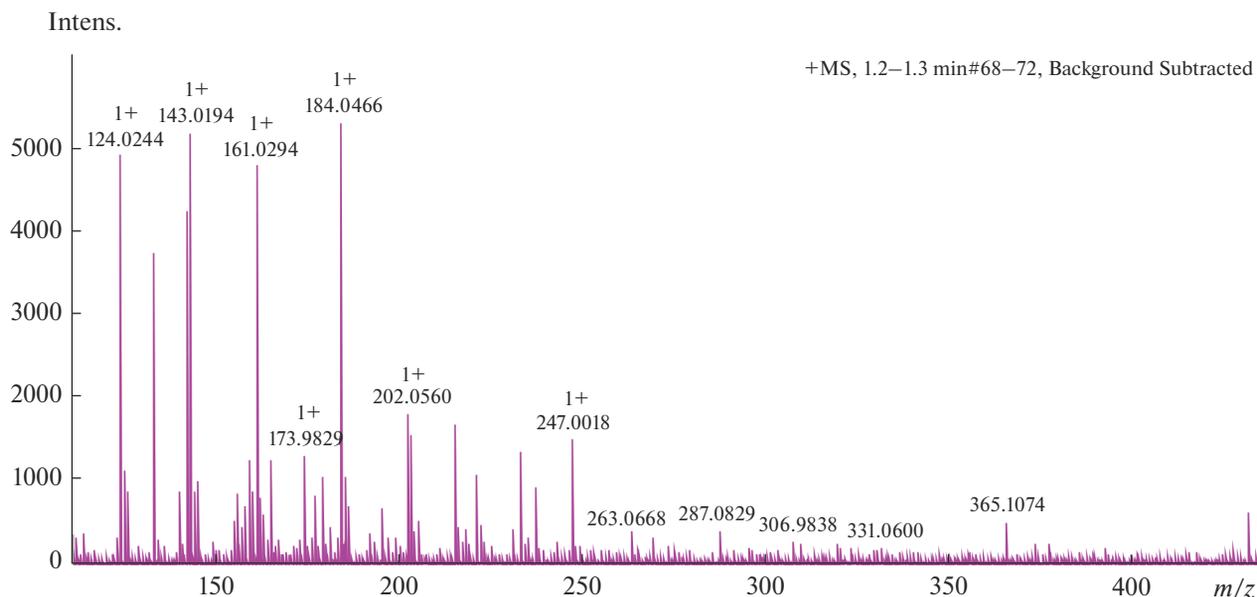


Рис. 1. Масс-спектр растворителя, использовавшегося для растворения и ввода пробы (вода–ацетонитрил – 50 : 50).

10 спектров в секунду. Было обнаружено, что при малой скорости происходит перегрузка пиков масс-спектров на высоких концентрациях, что приводит к сокращению ресурса детектора. В то же время, использование слишком большой скорости приводит к росту соотношения сигнал/шум на низких концентрациях и потери чувствительности. Поэтому для проведения эксперимента была выбрана скорость записи 5 спектров в секунду.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Влияние растворителя*

На рис. 1 приведен масс-спектр растворителя вода–ацетонитрил использовавшегося для вычитания фона при получении экспериментальных масс-спектров соединений.

Из рисунка видно, что растворитель содержит около десятка ионизируемых соединений в количествах менее нг/л (в пересчете на исследуемые соединения). Это количество вполне соответствует степени чистоты используемых растворителей, однако следует учитывать, что при проведении эксперимента возможно большое количество побочных реакций, которые могут влиять на ход эксперимента. В то же время в ходе эксперимента было показано, что величина напряжения на распылительном конусе может влиять на величину фона. При этом однако, подбор этого параметра производится индивидуально в каждом эксперименте и зависит от структуры и сечения ионизации конкретной аминокислоты.

### *Сечение ионизации*

Эксперимент по определению сечения ионизации показал, что при использовании мягкого метода ионизации кривые могут иметь ряд особенностей (рис. 2).

Из рис. 1 видно, что кривые ионизации глицин-глицина и триптофана имеют характерный перегиб в области концентрации 100–200 мкг/л. Такой перегиб крайне нехарактерен для “жестких” методов ионизации (например, электронного удара), которые работают в условиях высокого вакуума, в то время, как применяемый электрораспылительный метод работает при атмосферном давлении и в присутствии растворителя. Подобный перегиб говорит об изменении в путях кластерообразования при прохождении критической концентрации и начале образования многоатомных кластеров, что объясняется сокращением среднестатистического расстояния между молекулам аминокислот с ростом концентрации и наличием в них открытых ионогенных групп и/или  $\pi$ -сопряженной системы. В то же время следует отметить, что несмотря на различие в химическом строении исследуемых молекул интенсивность пиков протонированных ионов при одинаковых концентрациях соединений различается менее, чем на 15%. Можно утверждать, что при ионизации в присутствии избытка посторонних соединений (компонентов воздуха, растворителя) влияние геометрии молекул уходит на второй план и решающее значение в данном случае имеют именно побочные процессы.

### Деструкция соединений

Диглицин является линейной и наименее поляризованной молекулой, что объясняет его относительную стабильность в условиях ионизации. Основным направлением распада диглицина является дегидратирование с образованием иона 115.0505 Да (экспериментальная величина). Однако интенсивность этого иона составляет всего 2–3% от протонированной молекул и не зависит от концентрации диглицина в исследуемом растворе.

В отличие от диглицина, тирозин и триптофан являются сильно поляризованными молекулами и значительно подвержены деструкции.

Из рис. 3 видно, что наиболее интенсивные пики в масс-спектре тирозина принадлежат продуктам декарбоксилирования (136.0761 Да) и дегидратирования (165.0552 Да) тирозина. Данные пики в 1.5–2 раза больше протонированного иона. Для триптофана еще более характерен процесс деструкции: продукт деаминирования аминокислоты в 6–8 раз больше протонированного иона и является самым интенсивным в масс-спектре. Таким образом, ионизация в присутствии растворителя приводит прежде всего к множеству побочных реакций, что в свою очередь вызывает значительную деструкцию исследуемых соединений.

### Кластерообразование

Следует отметить, что помимо процессов деструкции в процессе ионизации образуются также кластерные ионы. Наиболее четко этот процесс прослеживается при ионизации глицин-глицинового дипептида. Уже при концентрации в 10 мкг/л (рис. 3а) прослеживается образование димера с заряженным центром в виде иона натрия (пик с массой 287.0891 Да). При увеличении концентрации глицин-глицина увеличивается количество и размер образующихся кластеров.

Активное кластерообразование начинается уже при концентрации 2–10 мкг/л из-за уменьшения межмолекулярного расстояния в исследуемом растворе. При этом увеличивается вероятность столкновения и взаимодействия молекул вещества с образованием кластерных ассоциатов. С ростом концентрации увеличивается не только количество кластерных ионов, но и количество молекул в ассоциате, которое при наибольшей концентрации может достигать 10–12 молекул в одном кластерном ионе. Также стоит отметить, что при концентрации 200 мкг/л плотность заряда в растворе достигает таких величин, что происходит образование многозарядных кластерных ионов [10]. Так на рисунке 4 четко обнаруживаются двухзарядные ассоциаты из 11 и 13 молекул глицин-глицина. При этом максимальное число

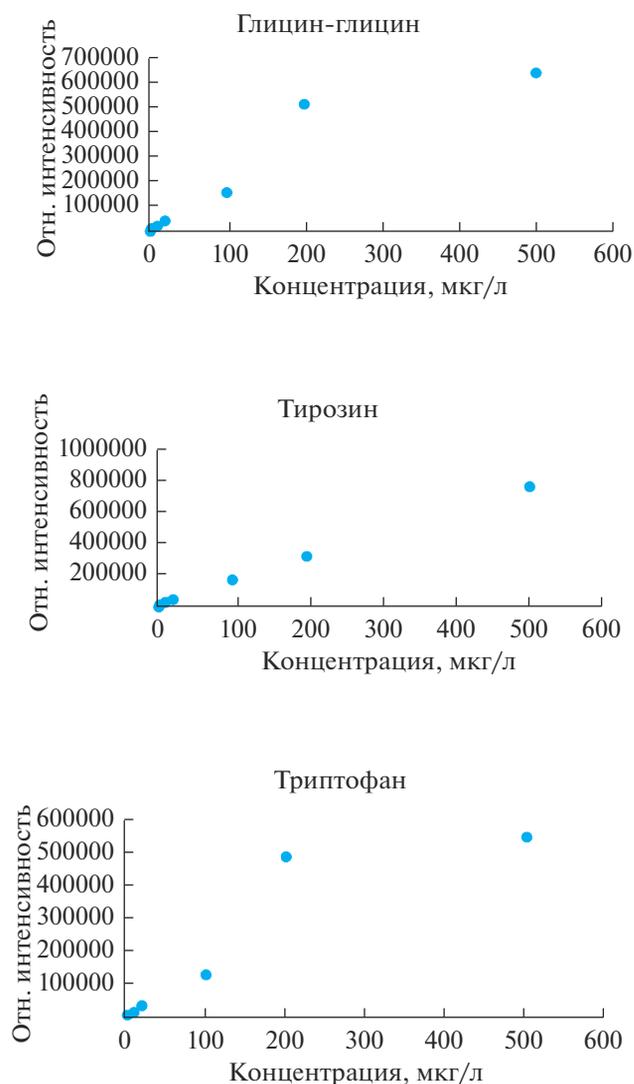
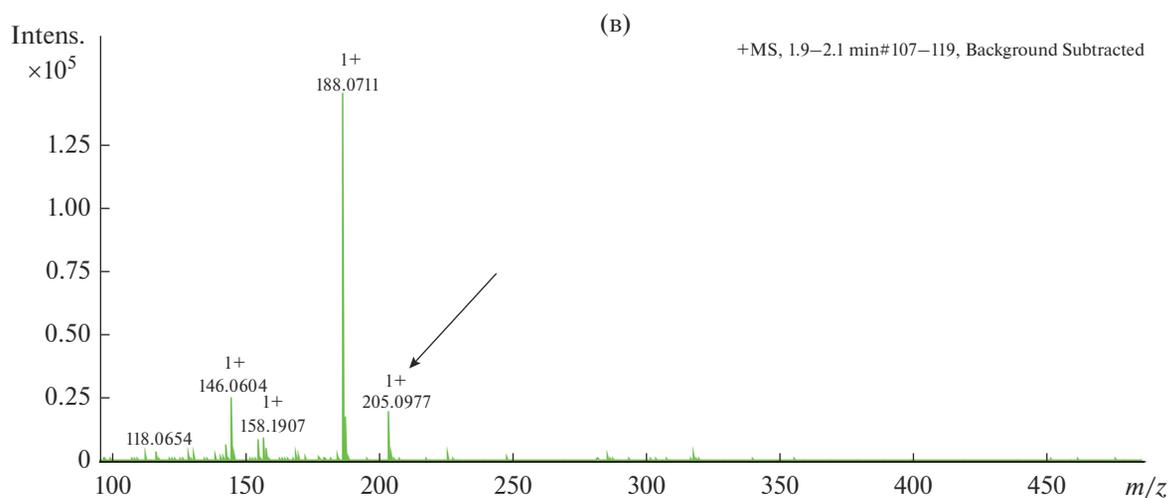
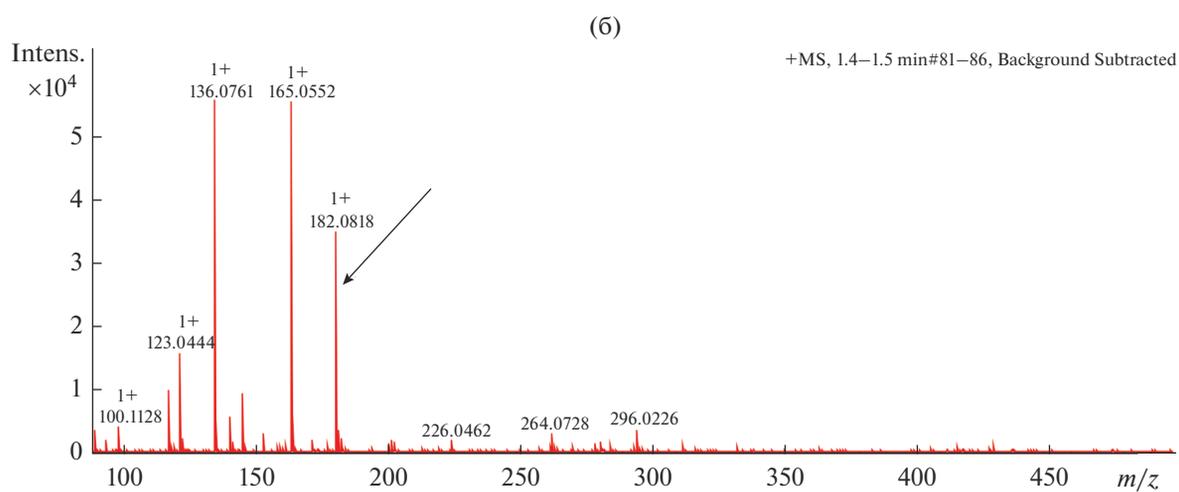
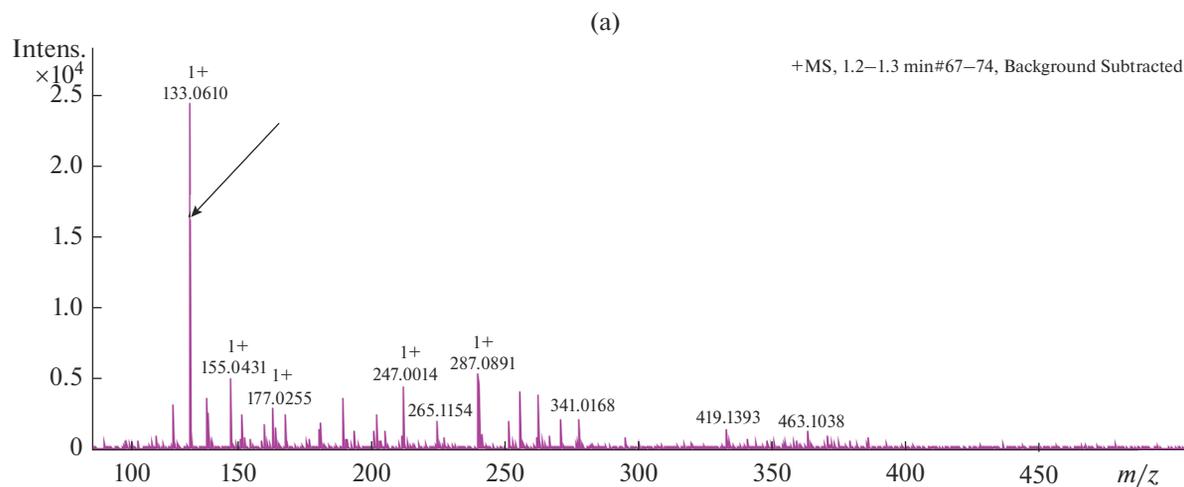


Рис. 2. Кривые ионизации исследуемых аминокислот в диапазоне от 1 до 1000 мкг/л: (а) глицин-глицин, (б) тирозин, (в) триптофан.

молекул глицин-глицина в двухзарядных ассоциатах может достигать 15–17 молекул.

Следует отметить, остальные исследуемые молекулы имеют значительно меньшее стремление к кластерообразованию. Так, молекула тирозина крайне склонна к деструкции и кластерообразованию для нее наименее характерно из-за крупного ароматического кольца в структуре. При этом кластерный ион больше димера получить не удается даже при максимальной концентрации аминокислоты (рис. 5).

Затруднение в образовании кластерных ионов с большим количеством молекул аминокислоты обусловлено стерическими затруднениями из-за крупного ароматического кольца, которое исключает возможность образования крупных заряженных кластеров.



**Рис. 3.** Масс-спектры в режиме регистрации положительных ионов исследуемых соединений в концентрации 10 мкг/л: (а) диглицина, (б) тирозина, (в) триптофана – стрелками указан протонированный ион соответствующего соединения.

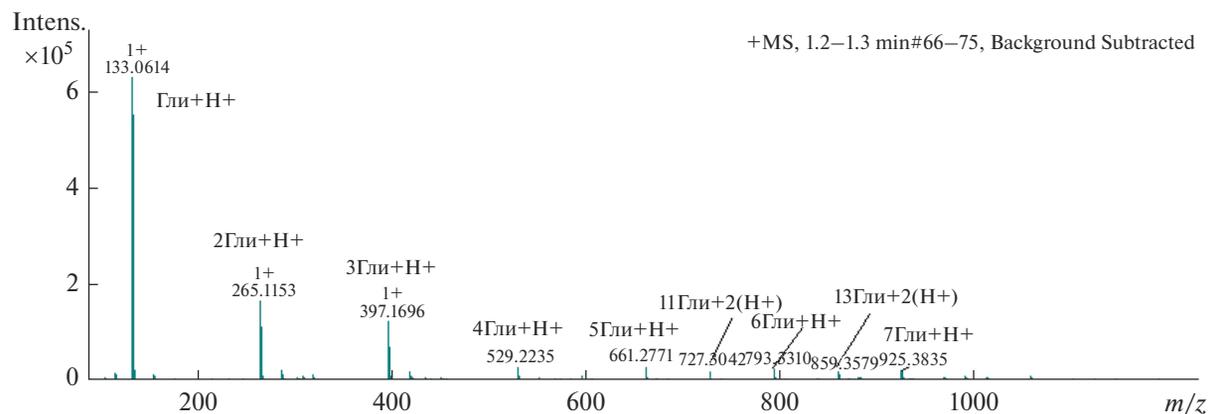


Рис. 4. Масс-спектр раствора глицин–глицина в концентрации 1000 мкг/л в режиме регистрации положительных ионов. Гли – молекула глицин–глицина.

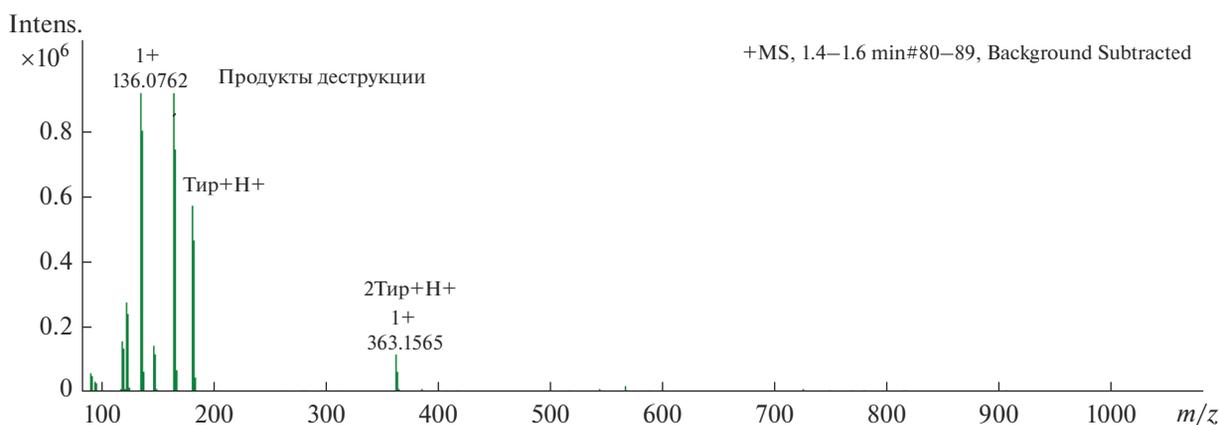


Рис. 5. Масс-спектр раствора тирозина в концентрации 1000 мкг/л в режиме регистрации положительных ионов. Тир – молекула тирозина.

Подобные процессы наблюдаются и при ионизации триптофана, который обладает сопряженной гетероциклической системой из двух ароматических колец.

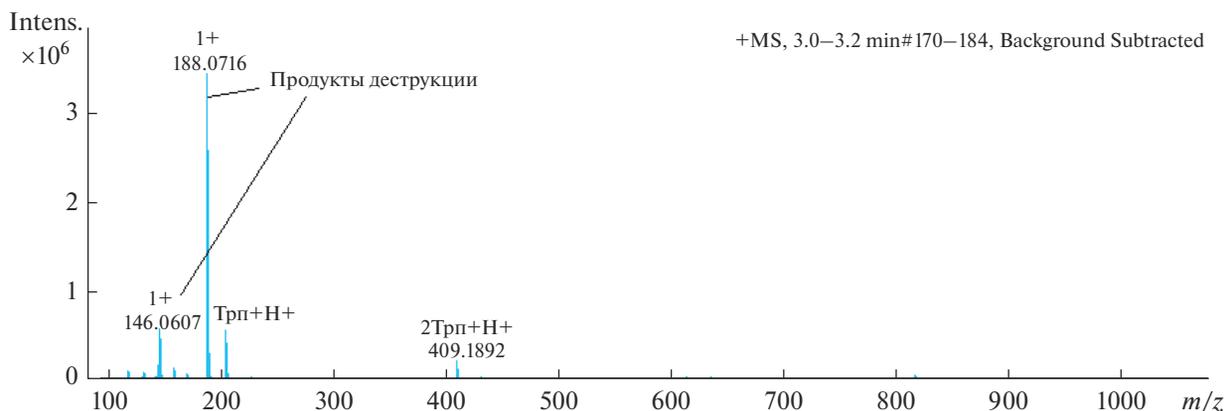
При концентрации выше 50 мкг/л наблюдается образование димера триптофана (пик с массой 409.1892 Да). Более крупные кластерные ионы триптофана также не образуются.

Следует также отметить, что для ароматических аминокислот более характерна деструкция, чем кластерообразование, в то время как глицин глицин более стремится именно к молекулярной ассоциации.

#### Ионизация аминокислот

Настоящее исследование направлено на более углубленное изучение процессов ионизации и является частью большой работы авторов по исследованию физикохимии процессов ионизации в различных условиях [11–13].

Исследование направлено на поиск закономерностей в процессах ионизации аминокислот для повышения информативности масс-спектров подобных соединений и для аналитических целей. Следует отметить, что кластерообразование играет важную роль как в физикохимии ионизации, так и в анализе. Из результатов работы можно сделать ряд крайне важных выводов, как в области процессов ионизации, так и для прикладных целей. По результатам работы становится очевидным, что наиболее активно кластерообразования проходит в простых аминокислотах со стерически незатрудненными ионогенными группами, хотя, являясь цвиттер-ионом, любая аминокислота может образовывать кластерные ионы, в той или иной степени. Наличие открытых ионогенных групп и малого радикала в глицине обуславливает активное кластерообразование его при ионизации. Рисунок 4 показывает, что диглицин в ионизированном состоянии находится сразу во множестве форм, в том числе и многозарядных ионов. Очевидно, что в этом случае зна-



**Рис. 6.** Масс-спектр раствора триптофана в концентрации 1000 мкг/л в режиме регистрации положительных ионов. Трп – молекула триптофана.

чительно повышается информативность масс-спектра и надежность идентификации соединения на качественном уровне. Однако при этом сечение ионизации принимает сложную форму с перегибом и потому значительно затрудняется количественный анализ, необходимый при выполнении исследований, связанных с реальными образцами, содержащими целый набор соединений, в том числе искомых аминокислот.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы молекулы различного геометрического строения. Показано, что характер сечения ионизации практически не зависит от строения молекул. В то же время обнаружено, что при увеличении концентрации для крупных ароматических молекул наиболее характерны процессы деструкции, которые вызваны образованием стабильных заряженных продуктов распада благодаря стабилизации заряда ароматической системой. Помимо этого, увеличение концентрации раствора тирозина и триптофана не приводят к ассоциации и кластерообразованию, а ведут лишь к увеличению деструкции молекулярного иона, что может объясняться большим размером радикала и отсутствием заместителей в ароматическом кольце, стабилизирующих заряд.

Рассмотренный в работе пример глицин–глицина показывает совершенно иной характер процессов ионизации. Для линейных алифатических молекул, таких как глицин, менее характерна деструкция и очень активно происходит кластерообразование крупных (в том числе многозарядных) ассоциатов. Однако, следует отметить, что такое явление гораздо менее характерно для более тяжелых гомологов из-за роста размера радикала и, как следствие, стерических затруднений при ассоциации.

Продолжение исследования с расширенным набором образцов аминокислот и коротких пеп-

тидов позволит окончательно разобраться в процессах, протекающих при ионизации в различных условиях и выделить параметры наиболее заметно влияющие на ее эффективность.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kind T., Tsugawa H., Cajka T., Ma Y., Lai Z., Mehta S.S., Fiehn O. // *Mass Spectrom. Rev.* 2018. V. 37. № 4. P. 513–532.
2. Haglund A., Hedeland M., Arvidsson T., Pettersson C.E. // *J. Chromatogr. B.* 2018. V. 1084. P. 96–105.
3. Root K., Wittwer Y., Barylyuk K., Anders U., Zenobi R. // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2017. V. 28. № 9. P. 1863–1875.
4. Rajauria G., Foley B., Abu-Ghannam N. // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 2016. V. 37. P. 261–268.
5. Nuzzo G., Gallo C., d'Ippolito G., Manzo E., Ruocco N., Russo E., Fontana A. // *Mar. Drugs.* 2019. V. 17. № 1. P. 10.
6. Kumari S., Elancheran R., Kotoky J., Devi R. // *Food Chem.* 2016. Vol. 203. P. 521–529.
7. Ma Y., Kong Q., Qin C., Chen Y., Chen Y., Lv R., Zhou G. // *AMB Express.* 2016. V. 6. № 1. P. 79.
8. Haynes C.A. De Jesús V.R. // *Clin. Biochem.* 2016. V. 49. № 1–2. P. 161–165.
9. Ali H.M., El-Gizawy A.M., El-Bassiouny R.E., Saleh M.A. // *Food Chem.* 2016. V. 192. P. 879–885.
10. Moschou I.C., Dasenaki M.E., Thomaidis N.S. // *J. Chromatogr. B.* 2019. V. 1104. P. 134–140.
11. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. № 6. V. 56. P. 272–276.
12. Pytskii I.S., Kuznetsova E.S., Buryak A.K. // *Colloid J.* 2018. V. 80. № 4. P. 427–438.
13. Pytskii I.S., Petukhova G.A., Kuznetsova E.S., Khozina E.V., Buryak A.K. // *Surf. Innov.* 2017. V. 5. № 3. P. 179–187.

---

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ  
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

---

---

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ПО ДАННЫМ РФЭС И ЕГО ВЛИЯНИЕ  
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ**© 2022 г. Т. Р. Асламазова<sup>1</sup> \*, О. Д. Графов<sup>1</sup>, В. А. Котенев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.08.2022 г.

После доработки 02.10.2022 г.

Принята к публикации 05.10.2022 г.

С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведен анализ химического состава и энергетического состояния металлической поверхности с целью выявления содержания кислородсодержащих (окисных/гидроокисных) соединений в приповерхностном слое металлических (алюминиевой, латунной и медной) фольг и их влияния на физико-механические свойства эластичных акрилатных полимеров.

*Ключевые слова:* поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, поверхностная энергия

**DOI:** 10.31857/S0044185622060031

**ВВЕДЕНИЕ**

Латексные полимерные акриловые составы представляют большой интерес как при приготовлении покрытий на металлических поверхностях различного назначения, так и при использовании в металл-полимерных композитах. Такие составы нетоксичны и пожаробезопасны, пленки из них обладают уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами [1–3].

В работах [4–7] показано влияние металлических подложек и металлических наполнителей на физико-химические и физико-механические свойства полимеров. Была выявлена возможность анализировать эффект физико-механических характеристик металлических поверхностей с покрытием и металл-полимерных композитов (в том числе пленкообразующих) с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии. Релаксационные исследования проводились с учетом физико-химических свойств поверхности металлов, характеризующих высокими значениями поверхностной энергии ( $\sigma$ ), которые существенно зависят от примесных и легирующих элементов в их составе, и латексных пленкообразующих полимерных акриловых пленок, характеризующих низкими значениями  $\sigma$ .

Известно, что поверхность металлов характеризуется высокими значениями поверхностной энергии ( $\sigma$ ) [8–14], тогда как латексные акрило-

вые пленкообразующие – низкими значениями  $\sigma$  [15, 16]. Благодаря значениям поверхностной энергии ( $\sigma$ ) металлы хорошо контактируют с жидкостями и в следствие этого легко смачиваются: капля воды полностью растекается по поверхности, что обеспечивает хорошую адгезию к ним различных материалов с низкой поверхностной энергией, к которым относятся латексные акрилатные пленкообразующие полимеры. С учетом поверхностного натяжения акриловых латексов при их нанесении на металлическую поверхность достигается хорошее смачивание и адгезия полимера.

В процессе высыхания латекса и пленкообразования на металлической поверхности происходит освоение свободных зон поверхности, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии [17]. Процесс адсорбции термодинамически неминуемое явление, так как вследствие адсорбции происходит снижение уровня поверхностной энергии металла. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные элементы поверхности металла, внедряясь во все его дефекты. Полимер не просто покрывает поверхность, а проникает в нее, т.е. связывается с поверхностью, особенно с металлической, на молекулярном уровне. Следует отметить, что полимерные защитные покрытия характеризуются устойчивостью к деформации, о чем свидетельствует отсутствие обсыпания и лу-

шения покрытия с поверхности во время повреждения металлического изделия.

Помимо рассмотрения поверхностной активности металлов к полимерному покрытию, при описании поверхностного слоя металла важно отметить теоретические работы [8, 9], в которых рассматривается конфигурация их кристаллов в поверхностном слое. Конфигурация может различаться параметрами кристаллической решетки, которые определяют различие в площади соприкосновения всех граней металла и образование вакансий с их перемещением с поверхности кристалла в объем. В работах [10–14] при расчете поверхностной энергии  $\sigma$  учитывалось число граней, ограничивающих вакансионные полости в объеме и на поверхности кристалла.

Различие в типе кристаллической решетки металлических подложек может определить специфические свойства поверхности металла, на которой формируется окисная пленка, в т.ч. значение поверхностной энергии и взаимодействие поверхности с низкоэнергетическим полимерным материалом [10–14, 17]. Это может проявляться в толщине оксидных пленок, образующихся на поверхности металлов, которая составляет на железе 1.5–15 нм и на алюминии 5–20 нм [17]. На основании этого, авторы высказывали предположение о том, что химическое состояние металлической поверхности является важным фактором в проявлении ее эффекта на физико-химические и физико-механические свойства полимера.

В работах [4, 5, 18] различие в поверхностных характеристиках металлических подложек было подтверждено данными о физико-механических свойствах локализованных на них полимерных покрытий. Была обнаружена корреляция поверхностной энергии металлических поверхностей с упругостью и температурой стеклования полиакриловых полимеров, полученных с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС)<sup>1</sup>.

В данной работе исследован химический состав и энергетическое состояние металлических поверхностей с целью выявления содержания кислородсодержащих (окисных/гидроокисных) соединений в приповерхностном слое алюминевой, латунной и медной фольг с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Проведено сопоставление полученных данных с поверхностной энергией металлов. Показан вклад содержания кислородсодержащих соединений в приповерхностном слое металлов на физико-механические свойства эластичных акрилатных полимеров.

<sup>1</sup> Аналогичные исследования проводились при сравнении акрилатных полимеров, наполненных порошком цинк и оксида цинка [19, 20].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены эластичные пленкообразующие латексные акрилатные полимеры с температурой стеклования ( $T_{ст}$ ) 5 и 10°C, далее именуемые  $A_5$  и  $A_{10}$  соответственно.

Концентрация латексов  $A_5$  и  $A_{10}$  составляет 30 и 45% соответственно

Поверхностное натяжение латекса, соответствующее поверхностной энергии полимера, измерено с привлечением метода методом отрыва кольца. Поверхностное натяжение латексных полимеров составляло 27 и 32 дин/см соответственно [2].

В качестве металлической поверхности использовали металлические фольги толщиной ~0.1 мм:

- алюминевая – (ГОСТ 4784-74) сплав алюминия АД1, содержащий основной металл и прочие примеси: хрома до 0.1%, марганца до 0.4–1.0%, железо до 0.7%, медь 3.5–4.8%, кремния до 0.2–0.8%, цинк до 0.3%, титан до 0.15%;

- латунная – (ГОСТ 2208-2007) сплав Л63, представляющего собой сплав меди с цинком с содержанием 34.22–37.55%, Zn 62–65% Cu и прочие примеси, количество которых не выходит за рамки ~0.5%;

- медная – (ГОСТ 5638-75) сплав М1, содержащий в своем составе основной металл и прочие примеси: железа до 0.002%, никеля до 0.002%, серы до 0.004%, мышьяка до 0.002%, свинца до 0.005%, цинка до 0.004%, кислорода до 0.05%, висмута до 0.001%, олова до 0.02%, сурьма до 0.002.

Подготовку поверхности фольги проводили следующим образом. Их промывали при перемешивании в этиловом спирте в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса. Затем на подложку наносился латексный полимер с последующим высушиванием до постоянного веса. Толщина полимерного слоя на подложках составляла 0.01 мм.

Электронные микрофотографии поверхности металлических подложек получены с привлечением сканирующего электронного микроскопа Quanta650.

Поверхностное смачивание металлов характеризовали с учетом литературных данных о поверхностной энергии ( $\sigma$ ) алюминия и меди, значения которой для используемых металлов можно оценить как от 800 до 1200 дин/см<sup>2</sup> [8–14].

Химический состав поверхностного слоя металлических подложек проводили с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС на спектрометре OMICRON ESCA+ с алюминиевым анодом, снабженным монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK $\alpha$  XM1000 с энергией излучения 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт (Германия) [21].

Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ. Спектрометр калибровали по линии Au4f 7/2 при 84.1 эВ. Все РФЭ-спектры были получены при возбуждении AlK $\alpha$  при 14 кВ (252 Вт). Давление в камере анализатора не превышало 10<sup>-9</sup> мбар. Все спектры накапливались не менее трех раз. Флуктуация положения пиков не превышала  $\pm 0.1$  эВ.

Спектры РФЭС получены при облучении металла пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от энергии связи. Исследуемые электроны эмитируются на глубину 10 нм проникновения в исследуемый образец с использованием мягкого рентгеновского излучения. По фотоэлектронным спектрам анализируется химическое состояние поверхности исследуемых фольг.

Температурно-частотные зависимости были сняты ранее в температурном интервале от -100 до +100°C с применением метода ДМРС [22, 23], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [24]. В работах [4, 5, 18, 29] установлена слабая от металлической подложки реакция полимера на внешнее воздействие.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Целесообразность привлечения метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) к исследованию химического состава и энергетического состояния приповерхностного слоя металлов основано на его высокой чувствительности, достигаемой проникновением первичного рентгеновского излучения в область поверхности толщиной 2–3 нм как результат длины свободного пробега электрона. Остальные электроны сливаются с неупругим фоном спектра. Фотоэлектронные линии имеют тонкую структуру. Она практически полностью характеризуется химическими сдвигами, если не происходит наложения разных фотоэлектронных пиков друг на друга. Это является важным преимуществом метода и позволяет диагностировать различные химические соединения в исследуемых образцах и проводить их количественную оценку, в связи с чем метод РФЭС получил еще название электронной спектроскопии для химического анализа [21].

В некоторых работах приводятся данные расчета состава по фотоэлектронным спектрам с точностью анализа до 0.1 ат. % [25] и даже 0.01 ат. % [26].

До недавнего времени метод РФЭС являлся исключительно методом слоевого анализа с использованием рентгеновского облучения всей поверхности образца и, соответственно, эмиссии фотоэлектронов со всей поверхности. В работе

[27, 28] представлены исследования с использованием анализатора энергий электронов, который имеет область сбора вторичных электронов с поверхности  $\sim 100$  нм и может фокусировать ее в разных точках области анализа. Тем самым оказалось возможным получить информацию о распределении элементов и химических соединений по поверхности с нанометровым разрешением.

В работе [5] метод РФЭС был использован для оценки химического состава и энергетического состояния приповерхностного состояния медной фольги до и после ее температурной обработки при высокой температуре и влияния обработки на физико-механические свойства высокоэластичного акрилового полимера, характеризующегося низким значением поверхностной энергии. В результате применения этого метода установлено повышение содержания кислородсодержащих соединений (оксидов/гидроксидов) в приповерхностном слое металла, что коррелирует с большей активностью отожженной поверхности к проявлению ее эффекта на механические свойства полимера. Обнаружено повышение температуры стеклования полимера, локализованного на отожженной медной подложке, свидетельствуя о снижении его эластичности. На основании этого сделан вывод о том, что термообработка металла сопровождается ростом концентрации оксидов/гидроксидов на поверхности подложки. Последнее коррелирует с ее поверхностной активностью [8–14]. Установленные характеристики меди после ее отжига указывают на изменение подвижности макроцепей вблизи поверхности контакта.

В данной работе с применением метода РФЭС изучен химический состав и энергетическое состояние приповерхностного слоя различных металлических (алюминиевой, латунной и медной) фольг. Проведено их сопоставление с поверхностной энергией металлов, приведенной в работах [4, 5, 18], и их структурным состоянием, исследованным с привлечением методов сканирующей микроскопии. Показано влияние физико-химических характеристик приповерхностного слоя металла на физико-механические свойства (адгезионные) свойства полимерного покрытия на примере температурно-частотной зависимости колебательного процесса, полученных ранее в работах [4, 5, 18] с использованием метода ДМРС, позволяющего получить оценить его температуру стеклования и упругость.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности металлических фольг (формообразующих подсистем), полученные с применением сканирующего микроскопа. Видно, что наблюдаемая текстура поверхности характеризуется особенностями промышленного проката металла.

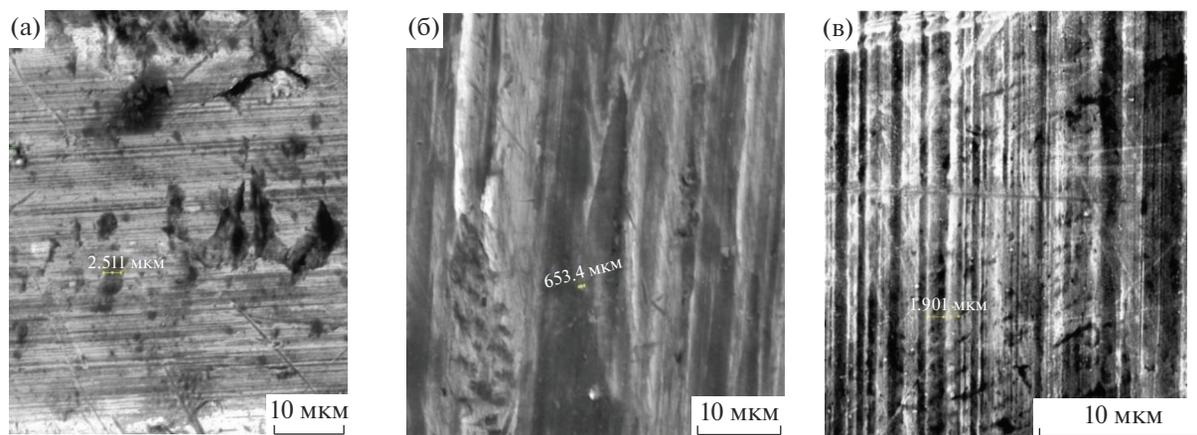


Рис. 1. Поверхность металлических фольг, полученных с применением сканирующей микроскопии при масштабировании 10 мкм: (а) алюминий, (б) латунь, (в) медь.

Так как микрофотографии текстуры поверхности фольг не дают ясного представления о физико-химических свойствах поверхности металлов, далее было проведено рентгеноструктурное исследование ее химического состава с применением метода РФЭС.

В табл. 1 представлен химический состав и энергетическое состояние поверхностного слоя исследуемых металлических фольг, полученный с использованием РФЭС метода. Таблица включает в себя название пика на РФЭС-спектре (Peak name); положение пика (Eb—binding energy), которое выражается как энергия связи в эВ; интегральную площадь пика после вычитания фона (Area/cps, что соответствует площади, выраженной в количестве точек/с); коэффициент чувствительности (Senc. factor); нормализованную площадь (Norm. area); количество в атомных процентах по химической связи и элементу в целом (Quant./at. %).

1s and 2p соответствуют электронным уровням, из которых выбираются электроны при облучении.

В методе РФЭС-спектроскопии состояние химических элементов (С, О, Сl и т.д.) определяется по положению максимумов на РФЭС-спектрах. К примеру, приведенный в таблице углерод 1s-уровня обозначен как C1s. Справа от этих уровней указаны связи наиболее близкие к пикам с учетом их положения.

Как следует из табл. 1, поверхностный слой фольг содержит оксидные и гидроксидные соединения металла одно-, двух- и трехвалентного состояния, которые могут быть активны к функциональным соединениям полиакрилатов. Кроме того, он обогащен углеродсодержащими соединениями.

Наибольший интерес представляют данные таблицы, показывающие суммарное содержание

оксидных и гидроксидных соединений металлов одно-, двух- и трехвалентного состояния металлов в поверхностном слое и их суммарная концентрация в алюминии, латуни и меди, равная 3.55; 3.73 и 4.03 ат. %, соответственно. Такое содержание этих соединений в приповерхностном слое металлов, способных проявлять свою поверхностную активность к функциональным группам акрилового полимера, хорошо коррелирует со значением поверхностной энергии алюминия, латуни и меди, оцениваемого как 800, 840 и 1103 дин/см<sup>2</sup> [4, 5, 18].

С учетом литературных данных [8–14] соотношение значений  $\sigma$  (дин/см<sup>2</sup>) в ряду латунь—алюминий—медь составляет 8.0 : 8.4 : 11.03. Эти данные были использованы при сопоставлении поверхностных свойств металлов и релаксационного поведения полимера в области температуры стеклования.

Наглядным подтверждением изменения содержания кислородсодержащих (оксидных/гидрооксидных) соединений в приповерхностном слое металлов могут явиться РФЭС-спектры, представленные на рис. 2.

Анализ РФЭС-спектров позволяет получить дополнительную информацию о содержании поверхностно-активных к полимеру соединений металлов, а также наглядно демонстрирует энергетическое состояние алюминия, латуни и меди, характеризующееся гораздо более высокой энергией связи в последнем случае.

Суммарное содержание кислородсодержащих соединений в приповерхностном слое металлических фольг, описываемое их суммарной энергией связи и интегральной площадью пиков на РФЭС-спектре, представлено в табл. 2 по состояниям алюминия, латуни и меди, а также с учетом всех имеющихся в приповерхностном слое соединений. Видно, что суммарная энергия связи и

**Таблица 1.** Химический состав поверхностного слоя алюминия, латуни и меди по данным РФЭС

Металл	Химический состав поверхностного слоя по данным РФЭС						
	Peak name	Eb/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %	
Алюминий	Cl <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	285.01	48067.441	18.768	2561.1381	39.05	64.49
	Cl <sub>s</sub> C–O	286.45	20427.817	18.75	1089.4835	16.61	
	Cl <sub>s</sub> O–C=O	288.82	10853.413	18.742	579.09581	8.83	
	N <sub>1s</sub> atm. ads.	400.35	4302.2030	32.69	131.60608	2.01	2.01
	O <sub>1s</sub> O(2–)	530.5	207.09226	51.085	4.0538762	0.06	23.89
	O <sub>1s</sub> OH/C=O	531.7	13003.780	51.105	254.45221	3.88	
	Cl <sub>s</sub> C–O/C–O–C	532.62	52134.708	51.075	1020.7480	15.56	
	Cl <sub>s</sub> H <sub>2</sub> O	533.55	14685.381	51.065	287.58213	4.39	
	S <sub>2p</sub> SO <sub>4</sub> (2–)	169.14	1299.1884	32.396	40.103360	0.61	0.61
	F <sub>1s</sub> F(1–)	685.66	9122.1889	73.029	124.91186	1.9	1.9
	Si <sub>2p</sub> SiO <sub>2</sub>	102.83	927.69553	16.04	57.836380	0.88	0.88
	Na <sub>1s</sub> Na(1+)	1072.16	1237.7426	113.72	10.883837	0.17	0.17
	Ca <sub>2p</sub> CaO	347.89	10579.642	93.478	113.17789	1.73	2.34
	Ca <sub>2p</sub> CaSO <sub>4</sub>	348.3	3761.7516	93.529	40.220162	0.61	
	Al <sub>2p</sub> Al(0)	73.9	372.89236	10.61	35.145369	2.28	
	Al <sub>2p</sub> Al(3+)	75.43	1589.2603	10.613	149.74657	2.28	
	Al <sub>2p</sub> AlF <sub>3</sub>	76.49	509.41088	10.608	48.021387	0.73	
	Zn <sub>2p3</sub> Zn(2+)	1022.44	2564.8816	261.96	9.7907832	0.15	0.15
	Латунь	Peak name	Eb/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %
Cl <sub>s</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>		285.05	54359.215	18.768	2896.3776	50.92	69.54
Cl <sub>s</sub> C–O		286.5	13780.035	18.75	734.93523	12.92	
Cl <sub>s</sub> O–C=O		288.8	6081.4869	18.742	324	48441	
N <sub>1s</sub> atm. ads.		400.29	2623.9110	32.69	80.266474	1.41	1.41
O <sub>1s</sub> Oxides		530.7	421.90111	51.085	8.2588061	0.15	22.83
O <sub>1s</sub> Hydroxides		531.8	23608.093	51.105	461.95272	8.12	
Cl <sub>s</sub> C–O		532.6	31647	263	51.075	619.62336	
Cl <sub>s</sub> H <sub>2</sub> O		533.6	10652.924	51.065	208.61498	3.67	
S <sub>2p</sub> –S–		163.5	436.12394	32.464	13.434079	0.24	1.01
S <sub>2p</sub> SO <sub>4</sub>		169.06	1414.7435	32.396	15.311931	0.27	0.27
Cl <sub>2p</sub> Cl(–)		199.37	671.10664	43.829	15.311931	0.27	0.27
Na <sub>1s</sub> Na(+)		1072.01	1394.9785	113.72	12.266459	0.22	0.22
Ca <sub>2p</sub> CaO		348.24	2834.5603	93.478	30.323288	0.53	0.53
Cu <sub>2p3</sub> CuO		933.76	11161.185	244.83	45.586001	0.8	3.73
Cu <sub>2p3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>		935.6	21080.662	244.57	86.193744	1.52	
Cu <sub>2p3</sub> Sat. Cu(II)		941.15	8272.0071	243.98	33.904447	0.6	
Cu <sub>2p3</sub> Sat. Cu(II)		944.33	11173.127	243.46	45.892883	0.81	
Zn <sub>2p</sub>		1022.43	10724.758	397.66	26.969601	0.47	0.47

Таблица 1. Окончание

Металл	Химический состав поверхностного слоя по данным РФЭС						
	Peak name	Eb/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %	
Медь	Cls CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	284.97	55887.045	0.296	188807.58	48.13	71.28
	Cls C–O	286.4	19470.317	0.296	65778.101	16.77	
	Cls O–C=O	288.7	7412.7429	0.296	25043.050	6.38	
	Nls atm. ads.	400.31	3000.8318	0.477	6291.0520	1.6	1.6
	Ols Oxides	530.9	828.15667	0.711	1164.7773	0.3	22.54
	Ols Hydroxides	531.88	27978.658	0.711	39351.136	10.03	
	Cls C–O	532.7	22249.522	0.711	31293.280	7.98	
	Cls H <sub>2</sub> O	533.6	11806.798	0.711	16605.905	4.23	
	Cl2p Cl(–)	199.4	1236.5630	0.77	1605.9260	0.41	0.41
	Ca2p CaO	347.71	855.78108	1.634	523.73383	0.13	0.13
	Cu2p3 Cu(0)Cu <sub>2</sub> O	932.5	654.26924	3.198	204.58700	0.05	4.03
	Cu2p3 CuO	933.9	6774.2841	3.198	2118.2877	0.54	
	Cu2p3 Cu(OH) <sub>2</sub>	935.25	21904.460	3.198	6849.4246	1.75	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	941.3	14434.588	3.198	4513.6300	1.15	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	944.58	6732.3526	3.198	2105.1759	0.54	

Таблица 2. Суммарная энергия связи (эВ), соотношенная с содержанием оксидных/гидроксидных соединений в приповерхностном слое исследованных металлов

Металл	Кислородсодержащие соединения металлов в приповерхностном слое фольг	Ат. %	Суммарная энергия связи по состояниям всех поверхностных соединений (эВ)
Алюминий	Al(0)	17.31	267.2
	Al(3+): Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al(OH) <sub>3</sub>	75.17	
	AlF <sub>3</sub>	7.52	
Латунь*	CuO	19	1762.4
	Cu(OH) <sub>2</sub>	36	
	Cu + Cu <sub>2</sub> O	33	
	ZnO + Zn(OH) <sub>2</sub>	12	
Медь	CuO	21	3320.1
	Cu(OH) <sub>2</sub>	79	
	Cu + Cu <sub>2</sub> O	2	

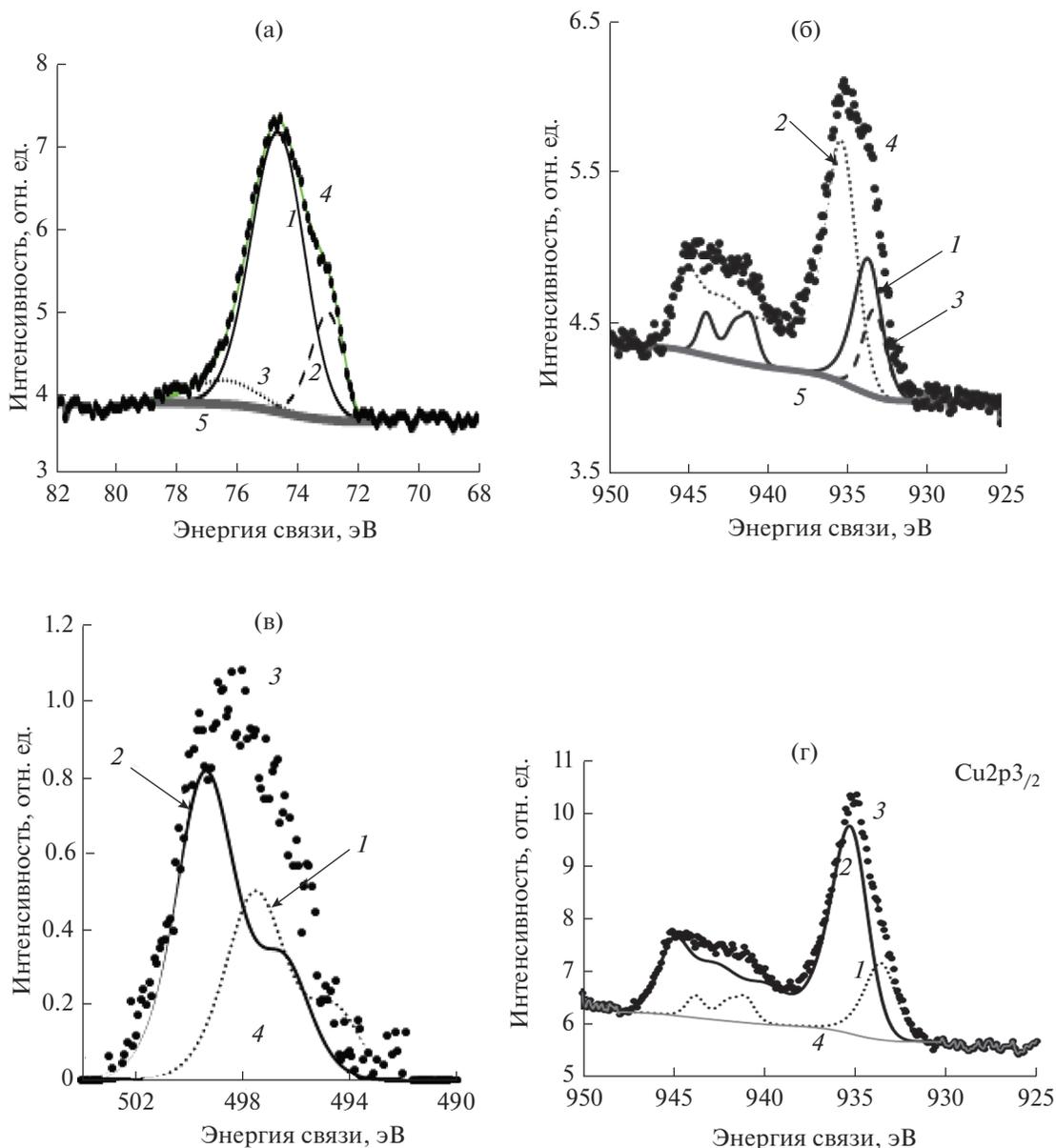
\* Данные представлены для сплава меди с цинком при их соотношении, равном 30 : 70.

суммарная интегральная площадь пиков гораздо выше в случае медной поверхности.

Как следует из табл. 2, рост содержания оксидов и гидроксидов, коррелирующий с увеличением интенсивности соответствующих пиков на РФЭС-спектрах, характеризуется увеличением суммарной интегральной площади пиков, относящихся к их содержанию и энергетическому состоянию в приповерхностном слое металлов при переходе от алюминия к латуни и далее к меди. Даже с учетом всех соединений, обнаруживаемых в припо-

верхностном слое металлов, энергетическое состояние алюминиевой поверхности гораздо ниже, чем медной поверхности. Это коррелирует с данными работ [10–14] о поверхностной активности этих металлов.

Для подтверждения влияния приповерхностного слоя металлов на физико-механические свойства проведена их корреляция с данными метода динамической механической релаксационной спектроскопии, которые были использованы при



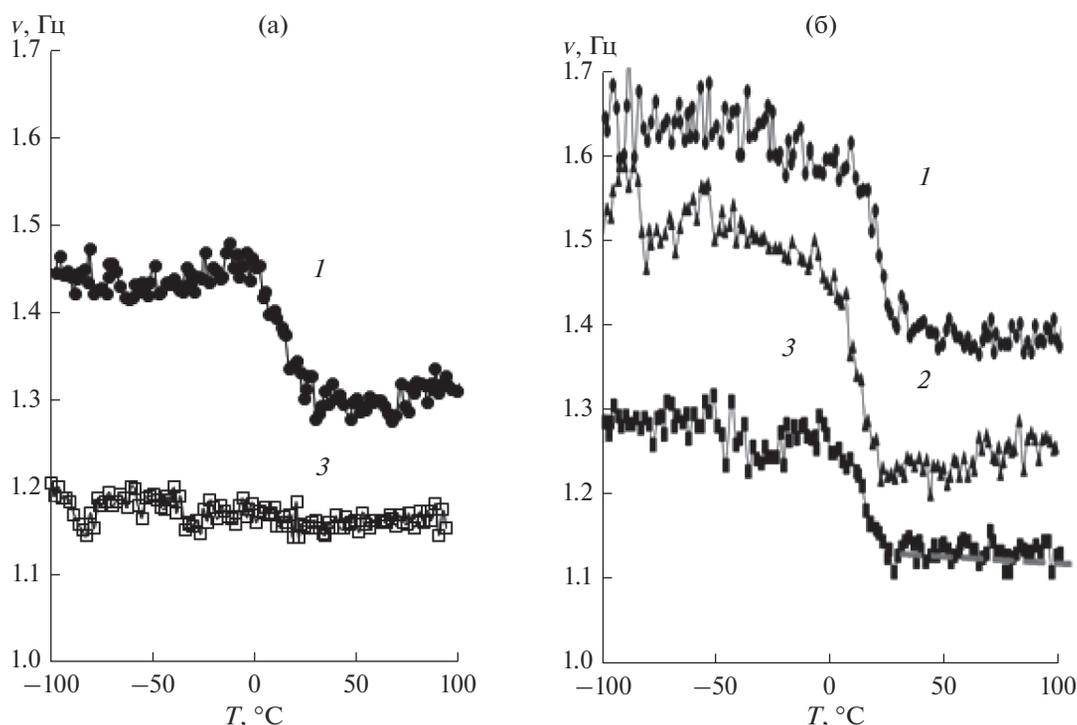
**Рис. 2.** РФЭ-спектры поверхности металлических фольг: (а) алюминий Al2p: 1 – Al<sup>3+</sup>; 2 – Al<sup>0</sup>; 3 – AlF<sub>3</sub>; 4 – суммарная кривая; 5 – фон; (б, в) медь и цинк в латуни: (б) медь Cu2p<sub>3/2</sub>: 1 – Cu; 2 – Cu(OH)<sub>2</sub>; 3 – Cu(II); 4 – суммарная кривая; 5 – фон; (в) цинк ZnLMM: 1 – ZnO; 2 – Zn(OH)<sub>2</sub>; 3 – суммарная кривая; 4 – фон; (г) медь Cu2p<sub>3/2</sub>: 1 – CuO; 2 – Cu(OH)<sub>2</sub>; 3 – суммарная кривая; 4 – фон.

исследовании полимерных образцов, локализованных на металлических подложках [4, 5, 18].

В рамках этих исследований [4, 5, 18] была проведена оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, а также температура стеклования на основе анализа температурных зависимостей частоты колебательного процесса в полимерах различной эластичности при их локализации на металлических подложках.

Дефект модуля оценивается по изменению частоты колебательного процесса на температурно-

частотной зависимости релаксационного процесса вблизи температуры стеклования полимера и рассчитывается по величине отрезка, отсекаемого касательными к кривой температурной зависимости. Удельное значение дефекта модуля  $\Delta G$ , отнесенное к одному температурному градусу, пропорционально соотношению  $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$ , где  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах  $T_1$  и  $T_2$  [4, 5, 18].



**Рис. 3.** Температурно-частотные зависимости в полимерах  $A_5$ : (а) и  $A_{10}$  (б), локализованных на подложках: (1) латунь, (2) алюминий, (3) медь.

Температура стеклования полимеров оценивается как температура, соответствующая ее значению на середине температурной области спада частоты колебательного процесса.

На рис. 3а, 3б представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композитах полимеров  $A_5$  и  $A_{10}$ , локализованных на металлических подложках, вблизи температуры стеклования.

Резкое снижение модуля сдвига для обоих полимеров указывает существенное изменение дефекта модуля  $\Delta G$ . Значение дефекта модуля рассчитано из данных рисунка на температурном отрезке в  $45^\circ$ .

**Таблица 3.** Физико-химические и физико-механические свойства полимеров, локализованных на металлических подложках, в области температуры стеклования

Полимер	Фольга	$T_{\lambda_{\max}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta G \times 10^3$
$A_5$	Алюминий	—	—
	Латунь	17.5	3.11
	Медь	20.5	0.67
$A_{10}$	Алюминий	18.9	4.89
	Латунь	19.9	3.49
	Медь	21.3	2.89

В табл. 3 представлены физико-механические свойства полимеров  $A_5$  и  $A_{10}$ , локализованных на металлических подложках с различным содержанием оксидов/гидроксидов в приповерхностном слое. Наблюдается корреляция удельных значений дефекта модуля обоих полимеров при переходе от алюминия к латуни и далее к меди. Снижение дефекта модуля свидетельствует о росте упругости (снижении высокоэластичности) обоих полимеров с изменением химического состава и энергетического состояния поверхности металлических подложек.

Расчет температуры стеклования проводится на температурном отрезке в  $45^\circ$ , поэтому характеризуется относительными значениями. В табл. 3 наблюдается смещение температуры стеклования полимера в положительную температурную область при переходе от алюминия к латуни и далее к меди, что коррелирует со снижением дефекта модуля (рост упругости) полимера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что химический состав приповерхностного слоя металла коррелирует с литературными данными по его поверхностной активности.

С использованием метода РФЭ-спектроскопии установлен химический состав поверхност-

ного слоя алюминиевой, латунной и медной фольг, свидетельствующий об увеличении кислородсодержащих соединений (оксидов/гидроксидов) в указанном ряду, коррелируя с поверхностной активностью металлов к полиакрилату, а также энергетическим состоянием поверхности.

Проведена корреляция содержания кислородсодержащих соединений (оксидов/гидроксидов) в приповерхностном слое металлических подложек и физико-механических свойств локализованных на них латексных полимеров различной эластичности.

В качестве механических свойств привлечены данные об упругости полимеров, характеризующейся значениями дефекта модуля системы, оцениваемыми на основе анализа и обработки температурных зависимостей частоты колебательного релаксационного процесса в полимере, локализованном на различных металлических подложках.

На основе графического расчета дефекта модуля полимеров, характеризующего их упругие свойства, установлено снижение его значения при локализации полимера на подложках в ряду алюминий-латунь-медь, что коррелирует с характером температурно-частотных зависимостей.

Обнаружено также смещение температуры стеклования полимера, локализованного на поверхности металлических фольг, в положительную температурную область при переходе от алюминия к латуни и далее к меди, что коррелирует со снижением его эластичности и зависимостью релаксационного поведения полимерного материала от содержания оксидных и гидроксидных соединений в приповерхностном слое металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008, 560 с.
2. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
3. Асламазова Т.Р. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 6. С. 640–649.
4. Асламазова Т.Р., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
5. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Графов О.Ю., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 371–379.
6. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 499–508.
7. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424.
8. Куниин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
9. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М., 1978.
10. Егоров С.Н. // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2003. № 3. С. 132–134.
11. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. 3МРоссия. www.3mrossia.
12. Олешко В.С., Пиговкин И.С. // Интернет-журнал “Науковедение”. 2016. Т. 8. № 3. (май–июнь). <http://naukovedenie.ru>.
13. Ferrante J., Smit J.R. // Phys. Rev. 1972. В6. № 3. Р. 875–887.
14. Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф. // Физика металлов и материаловедения. 1978. Т. 48. № 1. С. 25–32.
15. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 210 с.
16. Еркова Л.Н., Чечик О.С. Латексы. М.: Химия, 2005. 224 с.
17. Вакилов А.Н., Потерин Р.В., Прудников В.В. // Физика металлов и материалов. 1995. Т. 79. № 4. С. 13–22.
18. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физическая химия. А. 2022. Т. 96. № 5. С. 707–725.
19. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 625–631.
20. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 3. С. 284–294.
21. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия. 1984. 256 с.
22. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолекул. соед. 1994. Т. 36(9). С. 1529–1535.
23. Тагер А.А. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007. 545 с.
24. Ломовской В.А. // Научное приборостроение. 2019. Т. 29(1). С. 33–46.
25. Hüfner S. // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1978. V. 291. № 2. P. 97–107.
26. Barbé J., Xie L., Leifer K., Faucherand P., Morin C., Rapisarda D., De Vito E. // Thin Solid Films. 2012. V. 522. P. 136–144.
27. Xia G., Ma Z.Y., Jiang X.F., Yang H.F., Xu J., Xu L., Li W., Chen K.J., Feng D. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358. P. 2348–2352.
28. Escher M., Weber N., Merkel M., Ziethen C., Bernhard P., Schnhense G., Schmidt S., Forster F., Reinert F., Funnemann B.Kr.D. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2005.
29. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 78–84.

---

---

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

---

---

УДК 543.51543.544.943.3

### ПРИМЕНЕНИЕ ТСХ/МАЛДИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ И РАЗДЕЛЕНИЯ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

© 2022 г. И. В. Миненкова<sup>1, \*</sup>, И. С. Пыцкий<sup>1</sup>, А. К. Буряк<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: irina.vl.minenkova@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В работе показана возможность совместного применения тонкослойной хроматографии и матрично-активированной десорбции/ионизации для анализа и разделения моно- и дизамещенных нитробензойных кислот. За счет возможности визуализации масс-спектрометрического метода были рассчитаны параметры хроматографического процесса. Согласно полученным данным, значения коэффициентов подвижности для *мета*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот отличаются примерно в два раза, а коэффициент разделения составляет 0.67. Выяснено, что для повышения чувствительности анализа толщину неподвижной фазы (силикагеля) заводской пластинки для тонкослойной хроматографии следует уменьшить. Поэтому перед началом анализа рекомендуется механически снимать небольшой слой силикагеля. При проведении масс-спектроскопического анализа силикагель выступает матрицей.

**Ключевые слова:** визуализация, масс-спектрометрия, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, нитробензойные кислоты, тонкослойная хроматография

**DOI:** 10.31857/S0044185622060122

#### ВВЕДЕНИЕ

Особое место в современной химии занимает изучение поверхности конструкционных материалов. При контакте с атмосферой поверхность многих материалов подвергается коррозии, что приводит к потере свойств материала. Для защиты металлических конструкционных материалов их поверхности обрабатывают различными ингибиторами коррозии. В ракетно-космической отрасли для таких целей нашли применение нитробензойные кислоты, их соли или смеси этих солей [1, 2]. Важной аналитической задачей является контроль концентрации компонентов используемого средства на обработанных поверхностях, а также обнаружение их следовых количеств для определения стадии обработки исследуемого образца. Наиболее часто нитробензойные кислоты (НБК) определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием [3], ионной хроматографией [4], спектроскопией ядерного магнитного резонанса [5].

Во многих экспериментах важно иметь возможность разделить смесь на ее химические компоненты, чтобы выделить одно соединение или оценить чистоту смеси. Необходимо учитывать,

что на поверхности сталей происходит восстановление НБК до соответствующих аминов. При этом на поверхности конструкционного материала содержание НБК резко снижается. Если стоит задача определить состав многокомпонентной смеси, находящейся на поверхности какого-либо конструкционного элемента, то в этом может помочь тонкослойная хроматография (ТСХ). При наличии реальной конструкционной детали или ее фрагмента необходимо произвести смывы с поверхности и затем проводить анализ полученного раствора. ТСХ является одним из самых простых и универсальных методов анализа, способных выполнить данную задачу благодаря ее низкой стоимости, простоты, высокой чувствительности [6–8].

Однако этому методу свойственен ряд недостатков. Так, например, в практике ТСХ идентификация разделенных компонентов обычно проводится с использованием различных оптических и химических методов. Применение дополнительных методов и проявочных реагентов может привести к разрушению исследуемого вещества, которое в последствии будет не пригодно для количественного анализа. Более эффективным подходом для идентификации компонентов, разде-

ленных с использованием ТСХ, является применение масс-спектрометрии с десорбционными методами ионизации, в частности, с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) [9–11]. Применение масс-спектрометрии особенно важно при отсутствии аналитических стандартов для обычной идентификации путем сравнения значений коэффициентов подвижности  $R_f$  и разделения  $\alpha$ .

Также совместное применение ТСХ и МАЛДИ может помочь проведению количественного анализа идентифицированных соединений. Благодаря возможности осуществления визуализации масс-спектрометрического исследования идентификация бесцветных, неокрашенных компонентов смеси может быть проведена без реагентов-проявителей.

Таким образом, цель работы заключалась в установлении возможности проведения анализа моно- и дизамещенных нитробензойных кислот на поверхности конструкционных материалов при совместном использовании тонкослойной хроматографии и матрично-активированной адсорбции/десорбции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были выбраны растворы *meta*-нитробензойной кислоты (МНБК) (Sigma-Aldrich, США), 3,5-динитробензойной кислоты (ДНБК) (Sigma-Aldrich, США) и их смеси.

Для проведения исследований на реальной поверхности использовались образцы конструкционных материалов марки АМг6 (ГОСТ 4784–97), размер образцов  $2 \times 2$  см.

Тонкослойный хроматографический анализ проводили на пластинах ПТСХ-АФ-А-УФ (ТУ26-11-17-89, Sorbfil, Краснодар, Россия): алюминиевая подложка, нанесенный рабочий слой фракционированного силикагелиевого сорбента (5–17 мкм), толщина слоя  $90\text{--}120 \pm 5$  мкм, размер пластин  $10 \times 10$  см. Люминофор – 254 нм.

Для тонкослойной хроматографии были подготовлены пластинки размером  $2 \times 10$  см. На стартовую линию пластинки наносили 1 мкл анализируемого раствора. После пластинки погружались в эксикатор с толуолом (ч. д. а.). Для проведения ТСХ анализа в атмосфере насыщенных паров растворителя, эксикатор накрывали крышкой. Время анализа составляло 30–40 мин. После пластинку вынимали из эксикатора и высушивали при комнатной температуре.

Масс-спектрометрические исследования проводились с помощью масс-спектрометра Bruker

Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенного азотным лазером ( $\lambda = 337$  нм) и время-пролетным масс-анализатором. Основные характеристики работы лазера: 50 выстрелов с частотой 20 Гц; энергия лазерного импульса – 90–100 мкДж. Работа масс-детектора осуществлялась в режиме рефлектрона. Эксперимент проводили в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов в диапазоне 20–1200 Да. Ниже дана только информативная часть масс-спектров. Основные характеристики режимов ионизации (положительной/отрицательной): напряжение на выталкивающем электроде – 25/20 кВ; ускоряющее напряжение – 20/17.5 кВ; напряжение на фокусирующей системе – 10.5/7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале – 26/21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале – 14/11 кВ.

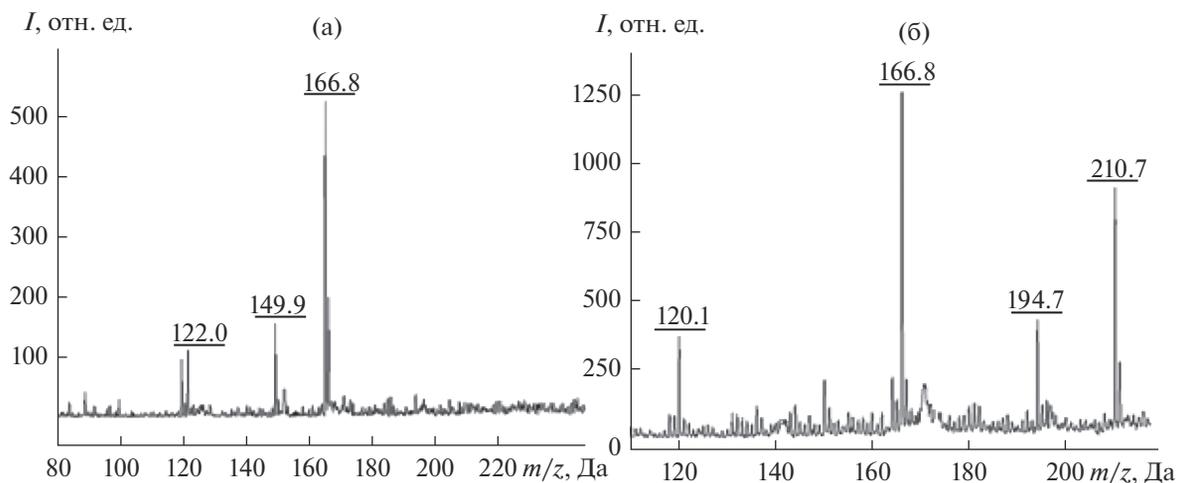
При осуществлении ТСХ/МАЛДИ анализируемую пластинку закрепляли непосредственно на поверхности стандартной плашки (Bruker, Германия) и загружали в масс-спектр.

Визуализацию масс-спектрометрических результатов осуществляли с помощью программы, разработанной в Лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии ИФХЭ РАН [12].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Масс-спектрометрическое изучение замещенных нитробензойных кислот в режиме регистрации положительных ионов не дало информативных масс-спектров, поэтому дальнейшие исследования проводили в режиме регистрации отрицательных ионов. Предварительные исследования НБК различных концентраций показали, что аналитическая концентрация должна быть не менее 1.6 нг/мкл. Установленная в работе минимальная концентрация смеси кислот для ТСХ/МАЛДИ получилась на порядок больше ожидаемой. Вероятно, это связано с тем, что большая часть анализируемого раствора проникает и адсорбируется в слое силикагеля пластинки. Так как метод МАЛДИ является чувствительным методом анализа, то минимальную аналитическую концентрацию возможно еще снизить и в случае реального анализа, после смыва с поверхности для увеличения концентрации определяемых компонентов, полученный раствор рекомендуется упарить.

Все представленные ниже результаты получены для минимально определяемой концентрации 1.6 нг/мкл. Рисунок 1 иллюстрирует масс-спектры *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот в режиме регистрации отрицательных ионов.



**Рис. 1.** Масс-спектры *m*-нитробензойной (а) и 3,5-динитробензойной (б) кислот в режиме регистрации отрицательных ионов.

Согласно полученным результатам, в масс-спектрах наблюдаются пики молекулярных анионов  $[M-H]^-$ , с  $m/z = 166$  Да и  $m/z = 211$  Да, для *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислоты соответственно. Образование молекулярных анионов в газовой фазе обусловлено наличием способности потери протона карбоксильной группы и возникновению стабильного иона за счет акцепторных групп в *meta*-положении у нитробензойных кислот. Кроме того, в масс-спектрах зафиксирован ряд других частиц анионного типа. Все идентифицированные частицы представлены в табл. 1.

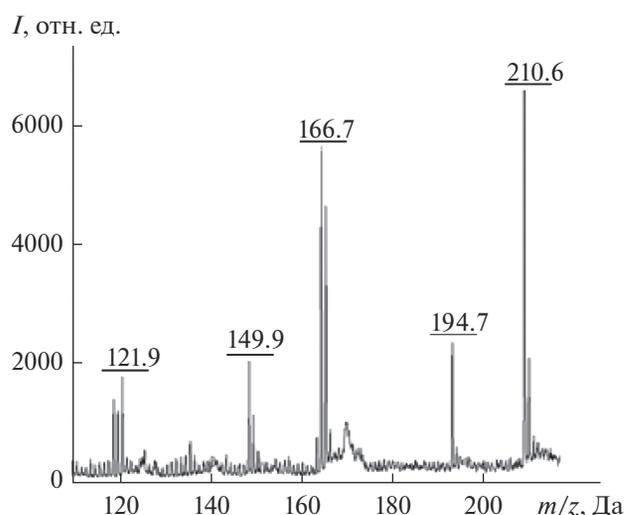
Похожие пики и, соответственно, схожие фрагменты встречаются для МНБК при ионизации электронами [13, 14]. Следует отметить, что наблюдаемые при электронной ионизации значения отличаются от наших на 1 Да.

Так как в большинстве случаев на практике используется смесь моно- и дизамещенных нитробензойных кислот, то было проведено масс-спектрометрическое исследование смеси МНБК и ДНБК (рис. 2).

Для идентификации НБК в смеси, необходимо произвести сравнение масс-спектров МНБК и ДНБК на наличие характерных пиков. ДНБК можно надежно установить по пикам с  $m/z = 211$  Да и  $m/z = 195$  Да, которые имеют отношение только к дизамещенной кислоте. Пик с  $m/z = 167$  Да не подходит для анализа ДНБК, т.к. при масс-спектрометрическом изучении смеси на него накладывается изотопный пик от монозамещенной НБК ( $[M-H]^-$ , 166 Да). Из-за того, что пики с  $m/z$  в диапазоне от 120 до 122 наблюдаются в масс-спектрах обеих кислот, они также не подходят для

идентификации. Таким образом, для идентификации в смеси ДНБК должны проявляться пики с  $m/z = 211$  и  $m/z = 195$  Да. В свою очередь для МНБК характерными пиками являются значения  $m/z = 166$  и  $m/z = 150$  Да. Поскольку пики, характерные для молекулярных ионов моно- ( $m/z = 166$  Да) и дизамещенной ( $m/z = 211$  Да) нитробензойной кислот, являются самыми интенсивными в масс-спектре, они были выбраны для идентификации кислот в смеси и определения параметров их разделения.

При переходе от инертной (идеальной) поверхности к реальной вид масс-спектра меняется (рис. 3).



**Рис. 2.** Масс-спектр смеси *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот в режиме регистрации отрицательных ионов.

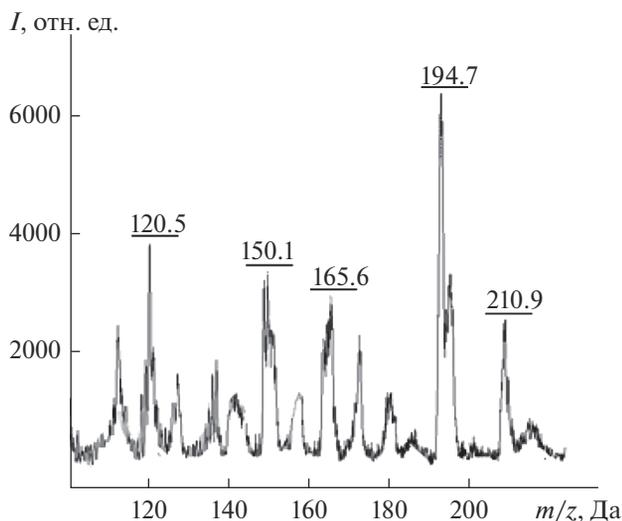
**Таблица 1.** Результаты масс-спектрометрического исследования растворов *мета*-нитробензойной кислоты и 3,5-динитробензойной кислоты

Измеренное $m/z$ , Да	Предполагаемый ион	Структурная формула	МНБК	ДНБК
120	$[M-H-NO_2] \cdot^-$ $[C_7H_4O_2] \cdot^-$		+	-
121	$[M-COOH-NO_2]^-$ $[C_6H_3NO_2] \cdot^-$		-	+
122	$[M-COOH]^-$ $[C_6H_4NO_2]^-$		+	-
150	$[M-OH]^-$ $[C_7H_4NO_3]^-$		+	-
166	$[M-H]^-$ $[C_7H_4NO_4]^-$		+	-
167	$[M-COOH]^-$ $[C_6H_3NO_4]^-$		-	+
195	$[M-OH]^-$ $[C_7H_3N_2O_5]^-$		-	+
211	$[M-H]^-$ $[C_7H_3N_2O_6]^-$		-	+

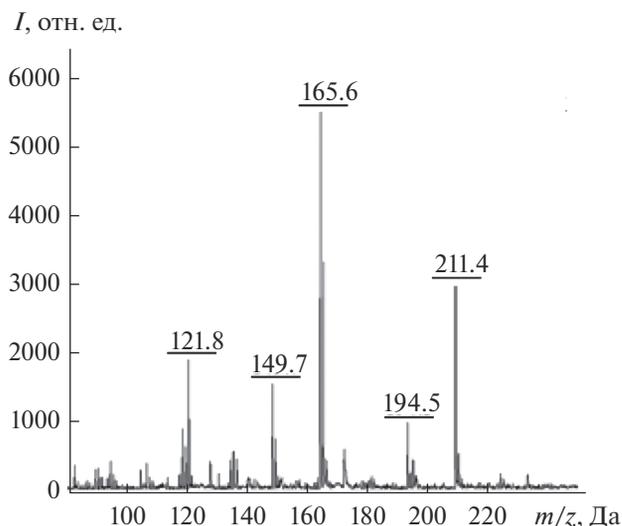
В масс-спектре, полученном с поверхности конструкционного материала, также проявились пики характерные для монозамещенной нитробензойной кислоты ( $m/z = 150$  и  $m/z = 166$  Да) и для дизамещенной нитробензойной кислоты ( $m/z = 195$  и  $m/z = 211$  Да). Однако в масс-спектре наблюдается уширение полос и уменьшение соотношения сигнал/шум. Ухудшение вида масс-спектра может быть обусловлено неидеальностью реальной поверхности, где сказывается влияние наличия на поверхности примесей (из сплава, за-

несенных при работе и т.д.), наличие отравлений и “мозаичность” поверхности.

Таким образом, масс-спектрометрический метод лазерной десорбции/ионизации позволяет проводить анализ смеси нитробензойных кислот непосредственно на поверхности конструкционного материала. Однако полученные масс-спектры из-за дефектов реальной поверхности могут быть недостаточно пригодны для идентификации соединений. Этим проблемам можно избежать, совместив метод ЛДИ с ТСХ. Кроме того, что ТСХ



**Рис. 3.** Масс-спектр, полученный с поверхности конструкционного материала сплава АМг6, обработанного смесью *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот.



**Рис. 4.** Масс-спектр с поверхности ТСХ пластины, обработанной смесью *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот.

анализ является простым и экспрессным, этот метод позволяет проводить не только идентификацию соединений, но и разделение веществ из смеси для дальнейшего количественного анализа.

Исследуемые в работе растворы НБК являются бесцветными, поэтому для их анализа необходим какой-нибудь реагент-проявитель или УФ-лампа. Однако применение дополнительного реагента может помешать количественному анализу. Чтобы избежать этого можно воспользоваться методом МАЛДИ и его возможностью — визуализацией компонентов на изучаемой поверхности. Кроме того, можно избежать необходимости дополнительного использования матрицы, т.к. в данном случае неподвижная фаза — силикагель ТСХ пластинки — будет выполнять эту роль [11].

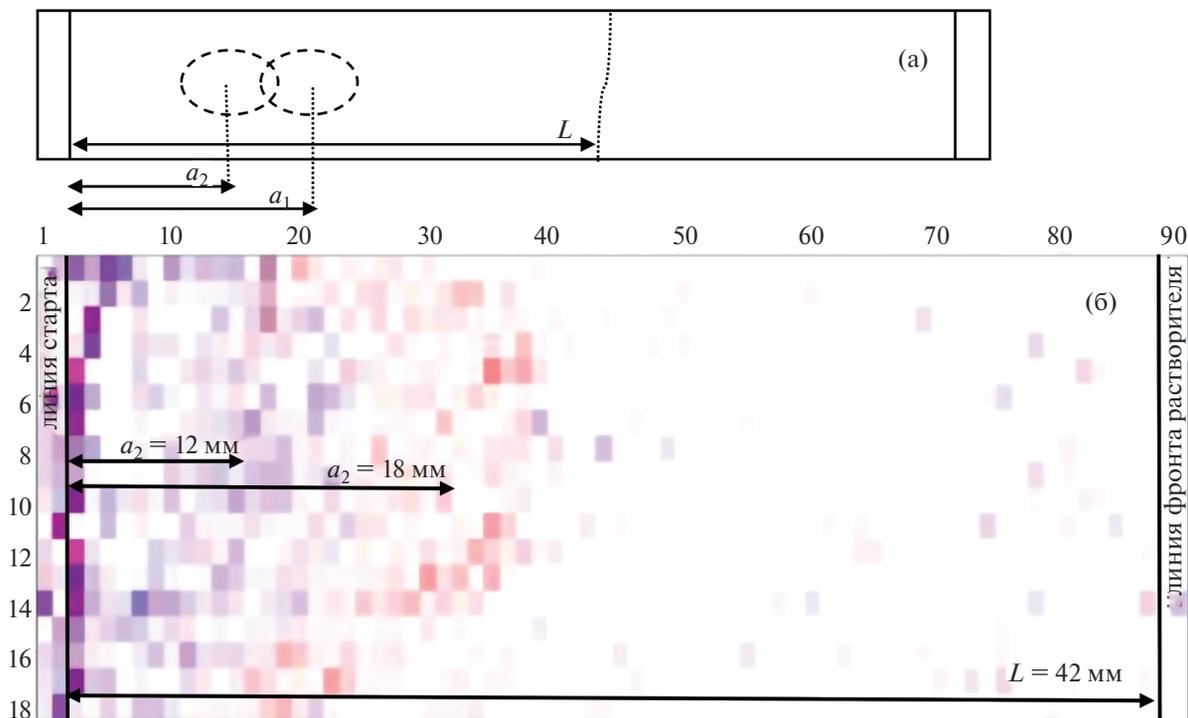
При проведении серии первичных исследований было установлено, что слой силикагеля на пластинке слишком толстый, и адсорбирующиеся вещества проникают слишком глубоко. В результате этого наблюдается снижение чувствительности. Технические характеристики лазера не позволили осуществить ионизацию частиц на такой “глубине” и получение информативного масс-спектра оказалось затруднительно. Для устранения этой проблемы было предпринято провести механическое уменьшение толщины слоя силикагеля примерно в два раза.

После проделанных манипуляций удалось получить результативный масс-спектр с поверхности ТСХ пластинки, обработанной смесью моно- и дизамещенной нитробензойной кислот (рис. 4).

В полученном масс-спектре, как и на рис. 2, присутствуют основные пики характерные для моно- и дизамещенной нитробензойной кислот. Следовательно, предложенный метод анализа смеси нитробензойных кислот при совместном использовании ТСХ и ЛДИ может быть пригоден для анализа реальных смесей.

Чтобы проследить за результатом разделения компонентов смеси МНБК и ДНБК, была осуществлена масс-спектрометрическая визуализация ТСХ пластинки. Визуализация результирующей пластинки, схематическое изображение которой дано на рис. 5а, проводилась на основе распределения молекулярных ионов моно- ( $m/z = 166$  Да) и дизамещенной ( $m/z = 211$  Да) нитробензойной кислот. Полученная двумерная диаграмма распределения  $[M-H]^-$  частиц представлена на рис. 5б.

Полученная двумерная диаграмма распределения наглядно демонстрирует области распределения и линии фронта МНБК (красная часть диаграммы) и ДНБК (фиолетовая часть диаграммы). По полученной диаграмме распределения были определены расстояния от стартовой линии до центра пятен объектов исследования: для МНБК оно составило 18 мм ( $a_1$ ), для ДНБК — 12 мм ( $a_2$ ). Основываясь на полученных значениях, были рассчитаны основные параметры для ТСХ анализа: коэффициент подвижности  $R_f$  и коэффициент разделения  $\alpha$  [8]. Для МНБК значение  $R_f$  составило 0.43, а для ДНБК — 0.29. Обе величины входят в интервал оптимальных значений  $0.3 < R_f < 0.7$  и разница между коэффициентами подвижности



**Рис. 5.** Схематичное изображение полученной ТСХ пластинки после разделения *m*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот (а). Двумерная диаграмма распределения ионов с  $m/z = 166$  Да (красные точки) и с  $m/z = 211$  Да (фиолетовые точки) по поверхности ТСХ пластики (б). Анализируемый участок  $45 \times 9$  мм, шаг 500 мкм.

$\Delta R_f > 0.1$ , что указывает на практическую возможность разделения МНБК и ДНБК в данных условиях. Коэффициент разделения, который характеризует селективность разделения, составил 0.67. Рассчитанное значение отлично от единицы, что также подтверждает возможность разделения МНБК и ДНБК методом тонкослойной хроматографии при выбранных условиях анализа.

Таким образом, совместное применение ТСХ и МАЛДИ позволяет не только провести идентификацию состава многокомпонентной смеси, но и выделить отдельные соединения для дальнейшего анализа. Кроме того, за счет возможности визуализации МАЛДИ можно определить параметры хроматографического процесса и подобрать оптимальные условия для разделения компонентов смеси.

## ВЫВОДЫ

В ходе проведенной работы на примере моно- и дизамещенных нитробензойных кислот были подобраны параметры проведения анализа антикоррозионных соединений с поверхности металлических конструкционных материалов на основе сочетания тонкослойной хроматографии и масс-спектрометрии.

Выяснено, что толщина неподвижной фазы заводской пластинки для тонкослойного хроматографического анализа слишком большая. Поэтому перед анализом необходимо снимать небольшой слой силикагеля. При проведении масс-спектроскопического анализа силикагель, являющийся для ТСХ неподвижной фазой, выступает матрицей.

Основываясь на построенных двухмерных диаграммах распределения моно- и дизамещенной нитробензойных кислот, были рассчитаны хроматографические параметры разделения смеси кислот. Согласно полученным величинам, значения коэффициентов подвижности для *мета*-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот отличаются примерно в два раза, а коэффициент разделения составляет 0.67.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чирков А.М., Таранцов В.А., Глазунов М.П., Бебих Г.Ф. // Способ удаления продуктов коррозии с поверхности металла и состав для его осуществления. Патент RU 2059676 С1. 1996.

2. Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 4. С. 33.
3. МУК 4.1.0.447-96. Измерение концентраций 3-нитробензойной кислоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в воздухе рабочей зоны. 1996.
4. Мохов А.А., Богданов Э.В., Егорькова Г.Н. и др. // Способ количественного определения изомеров нитробензойной кислоты. Патент SU 1656447 А1. 1991.
5. Хидиров Ш.Ш., Магомедова З.М., Ахмедов М.А. и др. // Вест. Дагест. гос. ун-та. 2015. Т. 30. № 6. С. 198.
6. Santiago M., Strobel S. // Methods in enzymology. 2013. V. 533. P. 303.
7. Bele A., Khale A. // International journal of pharmaceutical sciences and research. 2011. V. 2. № 2. P. 256.
8. Ларионов О.Г. Руководство по современной тонкослойной хроматографии. Москва. 1994. 311 с.
9. Эснарса С.А., Борисов Р.С., Половков Н.Ю. и др. // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. С. 203.
10. Esparza C., Borisov R.S., Varlamov A.V., Zaikin V.G. // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1470. № 28. P. 118.
11. Борисов Р.С., Жилев Д.И., Эснарса С.А. и др. // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. С. 220.
12. Iartsev S.D., Matyushin D.D., Pytskii I.S. et al. // Surface innovations. 2018. V. 6. № 4. P. 244.
13. NIST Mass Spectrometry Data Center // <https://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C121926&Mask=200#Mass-Spec>
14. Jaoui M., Lewandowski M., Offenberг J.H. et al. // J. Mass Spectrom. 2018. V. 53. № 8. P. 680.

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.544.5.068.7

# ВЫЯВЛЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ СОРБАТОВ НА ОСНОВАНИИ ЗАВИСИМОСТИ ИХ ПАРАМЕТРОВ УДЕРЖИВАНИЯ В ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ВЭЖХ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА ЭЛЮЕНТА

© 2022 г. И. Г. Зенкевич<sup>1</sup>, \*, Д. А. Никитина<sup>1</sup>, А. Деруиш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Санкт-Петербургский государственный университет” (ФГБОУ ВО СПбГУ), Институт химии, Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

\*e-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Параметры удерживания сорбатов в обращенно-фазовой ВЭЖХ ( $t_R$ ) в наибольшей степени зависят от содержания органического компонента ( $C$ ) в элюенте. Для выявления на таком “фоне” более слабо выраженных эффектов рекомендована аппроксимация параметров удерживания с использованием рекуррентных соотношений первого порядка  $t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b$ . Для сорбатов, не образующих гидраты ( $K_{\text{гидр}} \ll 1$ ) или же существующих в хроматографической колонке исключительно в гидратированной форме ( $K_{\text{гидр}} \gg 1$ ) соответствующие зависимости линейны (коэффициенты корреляции обычно превышают 0.999). Если же константы гидратации сорбатов  $K_{\text{гидр}} \approx 1$ , то наблюдаются отклонения от линейности. Подобные аномалии наиболее выражены при использовании элюентов “ацетонитрил–вода”, тогда как в случае метанола они менее заметны. Причина этого, скорее всего, состоит в том, что метанол образует более устойчивые гидраты по сравнению с другими соединениями.

**Ключевые слова:** обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография, гидратация сорбатов, вариации содержания ацетонитрила и метанола в составе элюента, рекуррентная аппроксимация параметров удерживания

DOI: 10.31857/S0044185622060225

### ВВЕДЕНИЕ

Главной особенностью хроматографических методов можно считать сильную зависимость параметров удерживания сорбатов от условий разделения. В газовой хроматографии (ГХ) это зависимость исправленных времен удерживания ( $t'_R = t_R - t_0$ , где  $t_0$  – время удерживания несорбируемого компонента) от температуры хроматографической колонки, которая для любых соединений на любых неподвижных фазах или сорбентах может быть аппроксимирована двухпараметровым уравнением Антуана [1, 2]:

$$\lg t'_R = a/T + b, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов,  $T$  – абсолютная температура (К).

В обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) единого столь же общего уравнения для характеристики зависимости параметров удерживания от содер-

жания органического компонента в составе элюента ( $C$ ) нет. Для соединений различной химической природы в различных условиях элюирования предложено несколько аппроксимирующих функций [2–8]:

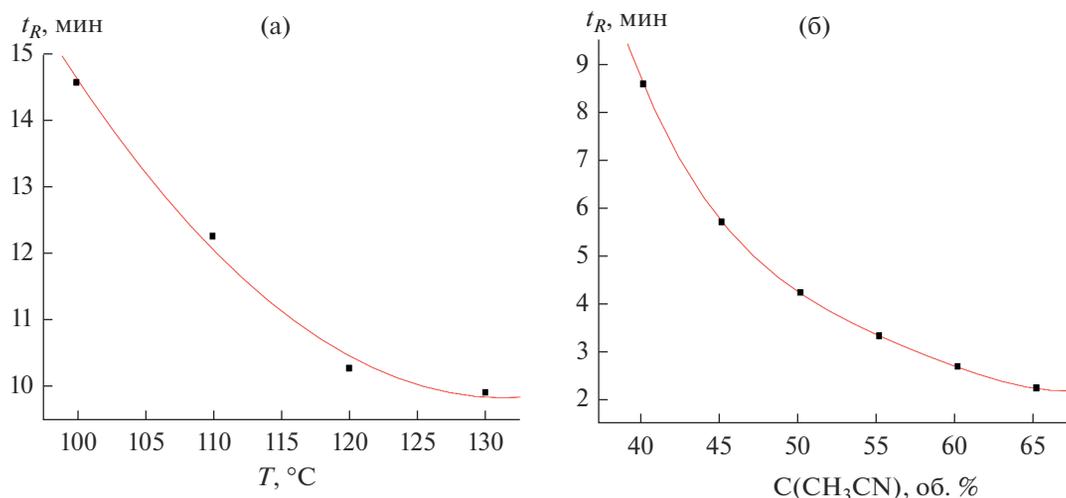
$$\lg t'_R = a + bC, \quad (2)$$

$$\lg t'_R = a + b \lg C, \quad (3)$$

$$1/t'_R = a + bC, \quad (4)$$

$$\lg t'_R = aC^2 + bC + c. \quad (5)$$

Логарифмическая зависимость вида (2) – основа известных уравнений Снайдера и Снайде-ра–Сочевинского [6, 7], гиперболическое соотношение (4) – модели Скотта и Кучеры [8]. Более того, для аппроксимации зависимостей  $t_R(C)$  разных соединений даже в одинаковых условиях оптимальными могут оказаться разные уравнения, в том числе “нестандартное” соотношение (3) [9]



**Рис. 1.** Графики типичных зависимостей времен удерживания сорбатов (а) от температуры в газовой хроматографии (WCOT колонка с OV-101, сорбат—*транс*-декалин) и (б) от содержания органического растворителя (ацетонитрил) в составе элюента в обращенно-фазовой ВЭЖХ (сорбат—хлорбензол).

или полиномы (5). Графики зависимостей  $t_R(T)$  в ГХ на примере *транс*-декалина и  $t_R(C)$  в ОФ ВЭЖХ на примере хлорбензола представлены на рис. 1а, 1б.

Как логарифмические (уравнения (1)–(3), (5)), так и гиперболическое соотношение (4) отражают настолько сильное влияние температуры (ГХ) или концентрации органического компонента элюента (ОФ ВЭЖХ) на параметры удерживания сорбатов, что выявление на их “фоне” каких-либо более слабо выраженных эффектов становится сложной задачей. Для математического анализа набора пар чисел  $t_R(C)$  можно применять численное дифференцирование [10, 11], но это, однако, ненадежно при малом числе данных (например, четыре точки на рис. 1). Чаше на основании температурных зависимостей параметров удерживания вычисляют термодинамические характеристики сорбции ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ) [12], что также предполагает линеаризацию.

В качестве еще одного примера исключения главной зависимости с целью выявления менее выраженных эффектов можно привести рассмотрение газохроматографических индексов удерживания (RI) гомологов, например, моно-*n*-алкилбензолов и *N*-метилбензолов ( $0 \leq N \leq 6$ ) с общей формулой  $C_{n+6}H_{2n+6}$  на стандартных неполярных фазах [13].

$$\text{RI} = \text{RI}_n + (\text{RI}_{n+k} - \text{RI}_n) \times [f(t_{R,x}) - f(t_{R,n})] / [f(t_{R,n+k}) - f(t_{R,n})], \quad (6)$$

где  $t_{R,x} < t_{R,n} < t_{R,n+k}$  — времена удерживания реперных *n*-алканов с числом атомов углерода *n* и *n* + *k* и характеризуемого компонента (*x*),  $\text{RI}_n = 100n$ . Вид функции  $f(t_R)$  выбирают в зависимости от температурного режима газохроматогра-

фического анализа:  $f(t_R) = \lg(t_R - t_0)$  (индексы Ковача для изотермических или изократических условий элюирования),  $f(t_R) = t_R$  (линейные индексы для программирования температуры или градиентного элюирования) или  $f(t_R) = t_R + q \lg(t_R)$  — линейно-логарифмические индексы (применимы в любых режимах).

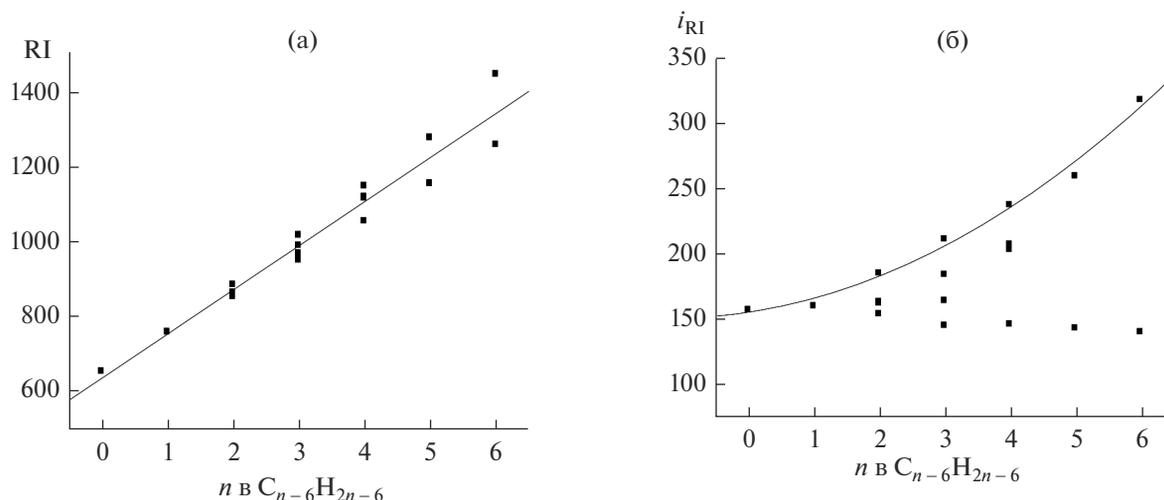
График зависимости  $\text{RI}(n)$ , приведенный на рис. 2а, преимущественно иллюстрирует известную линейность зависимости  $\text{RI}(n) \approx an + b$  для гомологов, или, иначе,  $\Delta \text{RI}(\text{CH}_2) \approx 100$ . Какие-либо выводы на основании такой зависимости сделать нельзя за исключением возрастания разброса значений RI разных изомеров при увеличении *n*. Однако влияние основной зависимости  $\text{RI}(n) \approx an + b$  можно исключить, перейдя к так называемым гомологическим инкрементам индексов удерживания  $i_{\text{RI}}$  [14]:

$$i_{\text{RI}} = \text{RI} - x \Delta \text{RI}(\text{CH}_2), \quad (7)$$

где *x* — целое частное от деления молекулярного массового числа *M* на 14 (массовое число гомологической разности),  $x = \text{int}(M/14)$ ,  $\Delta \text{RI}(\text{CH}_2) \approx 100$  — инкремент индексов удерживания для гомологической разности  $\text{CH}_2$ .

В такой форме данные для гомологов образуют как минимум два отчетливо выявляемых подмножества: верхняя кривая на рис. 2б (показана на рисунке) соответствует метилбензолам, имеющим метильные группы в *орто*-положениях друг к другу, а нижняя прямая (коэффициент корреляции  $R = -0.80$ ) — моноалкилбензолам  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ .

Таким образом, при необходимости выявления малых флуктуаций зависимостей  $t_R(C)$  в ОФ ВЭЖХ и, следовательно, их причин, необходимо “подавить” основные вклады, выражаемые урав-



**Рис. 2.** (а) График зависимости газохроматографических индексов удерживания (RI) моно-*n*-алкилбензолов и *N*-метилбензолов ( $0 \leq N \leq 6$ ) на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах от числа атомов углерода в молекуле; (б) то же для гомологических инкрементов индексов удерживания ( $i_{RI}$ ) при исключении вкладов  $\Delta RI(CH_2) \approx 100$ . Совокупность точек отчетливо демонстрирует как минимум два их подмножества; показана кривая, соответствующая метилбензолам, имеющим метильные группы в *орто*-положениях друг к другу [12].

нениями (2)–(5). Этого можно достичь в результате использования рекуррентных соотношений, что является предметом настоящего сообщения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты, растворители.** В настоящей работе упомянуты *транс*-декалин (“х. ч.”, Реахим, Москва, основной изомер в смеси), хлорбензол (“х. ч.”, для хроматографии, Реахим, Москва) и *N*-алкилзамещенные *p*-толуолсульфонамиды, синтезированные Т.А. Корниловой (СПбГУ) из соответствующих аминов и *n*-толуолсульфохлорида [15]. Для приготовления элюентов для ВЭЖХ использовали ацетонитрил (не менее 99.5%, HPLC-grade, PanReac, Испания), деионизованную воду (удельное сопротивление 18.2 МОм см) с добавкой 0.1% муравьиной кислоты (98% “для анализа”, PanReac, Испания) и метанол (“х. ч.”, Криохром, Санкт-Петербург).

### Условия хроматографического анализа.

1) Определение времен удерживания выбранных соединений в различных изократических режимах с шагом 5% объемн. при использовании метанола в составе элюента проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence с диодно-матричным детектором и колонкой Phenomenex C18 длиной 250 мм, внутренним диаметром 4.6 мм и размером частиц сорбента 5 мкм. Расход элюента 1.0 мл/мин, температура колонки 30°C. Пробы дозировали с использованием авто-сAMPLера SIL-20A/AC, объем проб 20 мкл, кратность дозирования каждой из них – 2–3. Разброс времен удерживания сорбатов не превышал 0.01–0.02 мин.

2) Хроматографические эксперименты с использованием в составе элюента ацетонитрила в аналогичных изократических режимах выполнены на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором при сканировании в диапазоне длин волн 220–340 нм; обработку хроматограмм проводили для длин волн 220 и 254 нм. Использовали колонки а) Agilent Poroshell 120 EC-C18, 50 × 3.0 мм (размер частиц сорбента 2.7 мкм), температура колонки 40°C; и б) 120 EC-CN, 100 × 3 мм (размер частиц сорбента 2.7 мкм), температура колонки 35°C. В обоих случаях расход элюента 0.5 мл/мин, а объем дозируемых проб 5 мкл. Для каждого образца в каждом из режимов выполнено по три параллельных определения; разброс времен удерживания сорбатов не превышал 0.01–0.02 мин. Хроматограммы получали, обрабатывали и хранили в программе Mass Hunter (Agilent Technologies).

**Обработка результатов.** Для статистической обработки параметров удерживания использовали ПО Excel (Microsoft Office, 2010). Рекуррентная аппроксимация абсолютных времен удерживания не требует их пересчета в исправленные времена и, следовательно, вычисления времени удерживания несорбируемого компонента. Для построения графиков использовали ПО Origin (версии 4.1 и 8.1). Справочные значения индексов удерживания алкилзамещенных бензолов на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах заимствованы из базы данных [16].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Рекуррентная аппроксимация параметров удерживания сорбатов в ОФ ВЭЖХ.** Для выявления

минорных вариаций зависимостей хроматографических параметров удерживания от условий разделения на “фоне” преобладающих зависимостей (1)–(5) применимы рекуррентные соотношения – функции целочисленных (уравнение (8)) или равноотстоящих (уравнение (9)) значений аргументов [17–19]:

$$A(n+1) = aA(n) + b, \quad (7)$$

$$B(x + \Delta x) = aB(x) + b \quad (\Delta x = \text{const}). \quad (8)$$

Подобные рекуррентные соотношения обладают рядом необычных математических свойств. Они сочетают свойства арифметических и геометрических прогрессий, а их математическими эквивалентами являются полиномы переменных степеней. На графиках рекуррентных зависимостей каждая точка соответствует двум значениям функции, тогда как значения аргумента на них никак не представлены. Соотношения вида (7) приводят к линейному виду вариации большинства физико-химических характеристик гомологов различных рядов, а (8) – значения свойств, зависящих от температуры, давления или концентраций компонентов [17–19]. Следовательно, они применимы к хроматографическим временам удерживания в изотермических (ГХ) или изократических (ОФ ВЭЖХ) условиях разделения:

$$t_R(C + \Delta C) = at_R(C) + b, \quad (9)$$

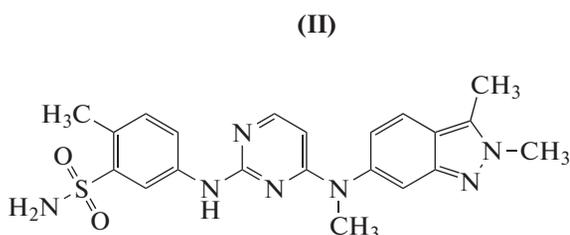
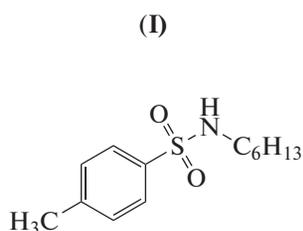
где  $\Delta C = \text{const}$  – постоянный “шаг” изменения концентрации органического модификатора в составе элюента,  $a$  и  $b$  – коэффициенты, вычисляемые методом наименьших квадратов.

Реализация такого подхода основана на сериях определений времен удерживания рассматриваемых сорбатов при разном содержании органического компонента элюента, что можно считать

стандартным способом выявления закономерностей удерживания в ОФ ВЭЖХ [20].

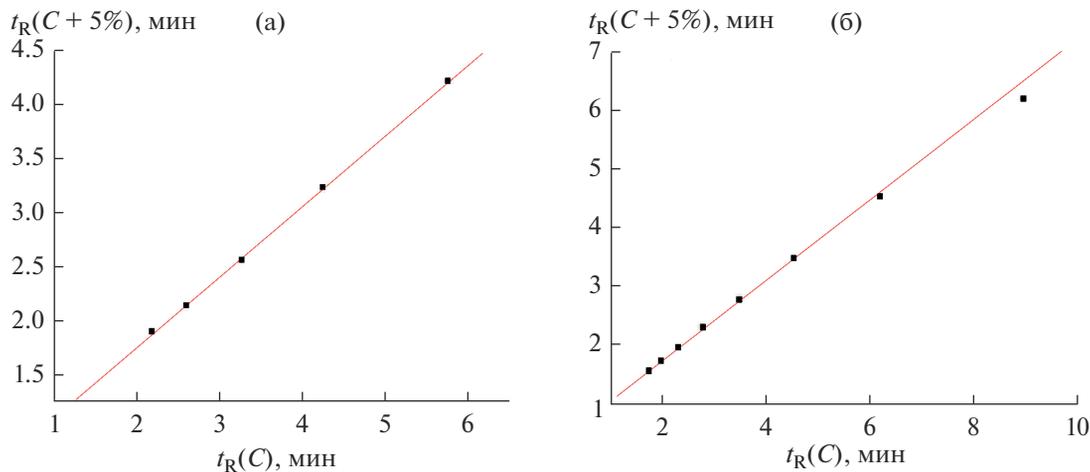
Если удерживание сорбатов как в ГХ, так и в ОФ ВЭЖХ не связано с какими-либо аномалиями, то графики рекуррентных зависимостей (10) линейны (значения коэффициентов корреляции  $R$  обычно превышают 0.999). При действии же различных дополнительных факторов на таких графиках проявляются отклонения от линейности. В ГХ это может быть обусловлено несоблюдением режимов постоянства давления на входе в хроматографическую колонку или расхода газ-носителя через нее, а в ОФ ВЭЖХ могут проявляться несоответствия реального и заданного расходов элюента при изменении его вязкости [21]. Следовательно, поскольку речь идет о достаточно “тонких” эффектах, то это предъявляет особые требования к оборудованию. Кроме того, особенностью выявления подобных эффектов оказывается не численное, а графическое представление рекуррентных зависимостей (9) с целью визуального выявления отклонений от линейности.

На рис. 3а, 3б сопоставлены результаты рекуррентной аппроксимации времен удерживания пропиофенона в диапазоне концентраций ацетонитрила 35–60 об. % (а) и N-гексил-*n*-толуолсульфонамида (структура I) в диапазоне 50–85% (б) на колонке Poroshell 120 EC-C18. В случае пропиофенона аномалий рекуррентной зависимости (9) не обнаружено; все пять точек лежат на одной прямой (коэффициент корреляции  $R = 0.9998$ ). В случае же (б) две правые точки, соответствующие элюентам с наибольшим содержанием воды (65–75%), отклоняются вниз от линии регрессии, определяемой шестью другими точками ( $R = 0.9999$ ) (при меньшем содержании воды в элюенте).

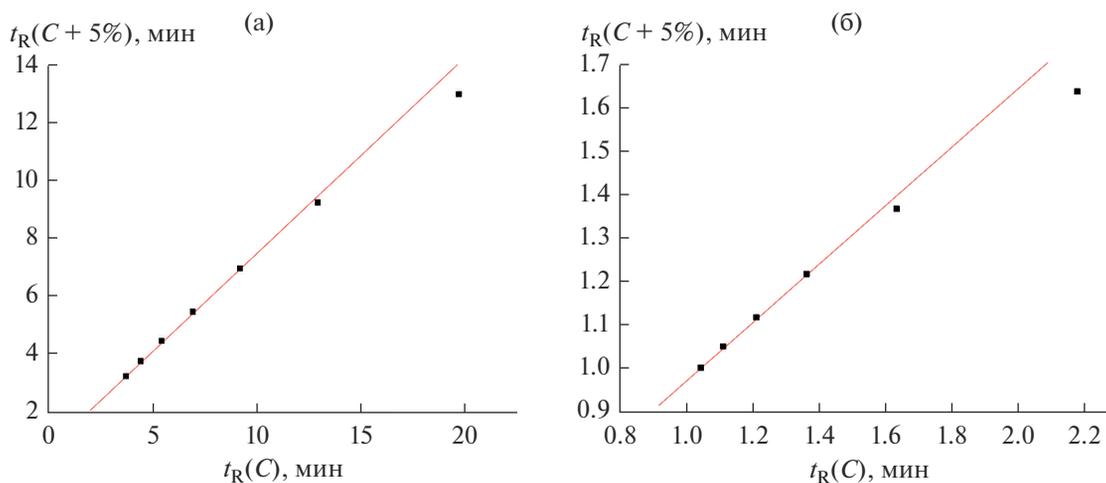


На рис. 4а представлен график аналогичной рекуррентной аппроксимации времен удерживания того же N-гексил-*n*-толуолсульфонамида (I) на колонке с более полярным сорбентом 120 EC-CN и, соответственно, в ином диапазоне концентраций ацетонитрила в элюенте (50–85%). Он демонстрирует такую же аномалию: отклонение двух правых точек вниз от линии регрессии. Их этого следует, что полярность сорбента хроматографической колонки не влияет на проявление наблюдаемых аномалий. И, наконец, на рис. 4б

приведен график зависимости (9) для синтетического лекарственного препарата “Пазопаниб” (II) {5-[[4-[(2,3-диметилиндазол-6-ил)метиламино]пиримидин-2-ил]амино]-2-метилбензолсульфонамид} на колонке Poroshell 120 EC-C18 (диапазон концентраций  $\text{CH}_3\text{CN}$  в элюенте от 20 до 50 об. %), на котором отклонения точек, соответствующих наибольшему содержанию воды в элюенте выражены в еще большей степени. Следовательно, аномалии рекуррентных зависимостей не связаны с условиями разделения, а обусловлены



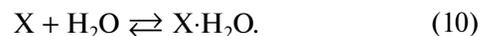
**Рис. 3.** Рекуррентные зависимости времен удерживания (ОФ ВЭЖХ, колонка Poroshell 120 EC-C18) (а) пропранолола и (б) N-гексил-*n*-толуолсульфонамида. На графике (а) все точки лежат на прямой; параметры уравнения линейной регрессии:  $a = 0.650 \pm 0.007$ ,  $b = 0.49 \pm 0.03$ ,  $R = 0.9998$ ,  $S_0 = 0.02$ . В случае (б) две правые точки, соответствующие элюентам с наибольшим содержанием воды (65–75%), заметно отклоняются вниз от линии регрессии; параметры уравнения линейной регрессии, вычисленные по набору данных без двух правых точек:  $a = 0.379 \pm 0.002$ ,  $b = 0.684 \pm 0.005$ ,  $R = 0.9999$ ,  $S_0 = 0.01$ .



**Рис. 4.** Рекуррентные зависимости времен удерживания (ОФ ВЭЖХ, колонка 120 EC-CN) (а) N-гексил-*n*-толуолсульфонамида и (б) лекарственного препарата Пазопаниб (колонка Poroshell 120 EC-C18). В обоих случаях две правые точки, соответствующие элюентам с наибольшим содержанием воды, заметно отклоняются вниз от линии регрессии. Параметры уравнений линейной регрессии: (а)  $a = 0.675 \pm 0.008$ ,  $b = 0.72 \pm 0.05$ ,  $R = 0.9998$ ,  $S_0 = 0.03$ ; (б)  $a = 0.676 \pm 0.009$ ,  $b = 0.29 \pm 0.01$ ,  $R = 0.9998$ ,  $S_0 = 0.002$ .

именно структурой молекул сорбатов и проявляются при увеличении содержания воды в элюенте.

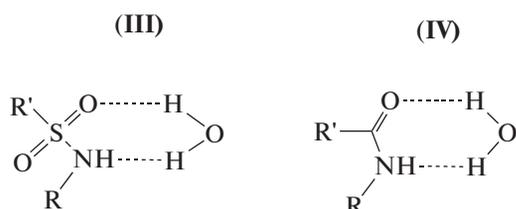
**Гидратация сорбатов в ОФ ВЭЖХ – главная причина отклонений рекуррентной аппроксимации параметров удерживания от линейности.** Из рассмотренных фактов следует, что главная причина наблюдаемых аномалий – гидратация сорбатов в используемых в ОФ ВЭЖХ элюентах. Иными словами, речь идет о смещении положения равновесия между негидратированными (X) и гидратированными (X·H<sub>2</sub>O) формами сорбатов в результате вариаций содержания воды в элюенте:



Если константы такого равновесия ( $K_{\text{гидр}}$ ) значительно меньше единицы, то образованием гидратов можно пренебречь, если же  $K_{\text{гидр}} \gg 1$ , то пренебречь уже можно присутствием в растворах негидратированных форм сорбатов. В этих случаях рекуррентная аппроксимация параметров удерживания (9) не демонстрирует каких-либо аномалий (см. рис. 1а и 3а). Когда же  $K_{\text{гидр}} \approx 1$ , то доля гидратированных форм сорбатов сильно зависит от содержания воды в элюенте. Если рекур-

рентная аппроксимация приводит “нормальные” (для индивидуальных соединений) зависимости  $t_R(C)$  к линейному виду, то наличие равновесий между двумя формами уже не может быть учтено рекуррентными соотношениями, что проявляется в виде отклонений зависимостей (9) от линейности.

Обратимое образование гидратов типично для неожиданно большого числа органических соединений [22], что часто не принимают во внимание. Достаточно стабильные гидраты образуют рассматриваемые в качестве примеров в настоящей работе сульфонамиды (рис. 3б, 4а, 4б), содержащих группы  $R-SO_2-NHR'$  [23–26]. Причиной стабильности таких гидратов может быть координация молекул воды с атомами кислорода и азота структурного фрагмента  $-NH-S=O$ , который содержит два  $\pi$ - (двойная связь  $S=O$ ) и четыре  $p$ -электрона (электронные пары, локализованные на атомах кислорода и азота), приводящая к образованию шестичленного цикла. В соответствии с правилом Хюккеля шесть  $\pi$ - или  $p$ -электронов в таком цикле образуют относительно устойчивую ароматическую систему (структура (III)):

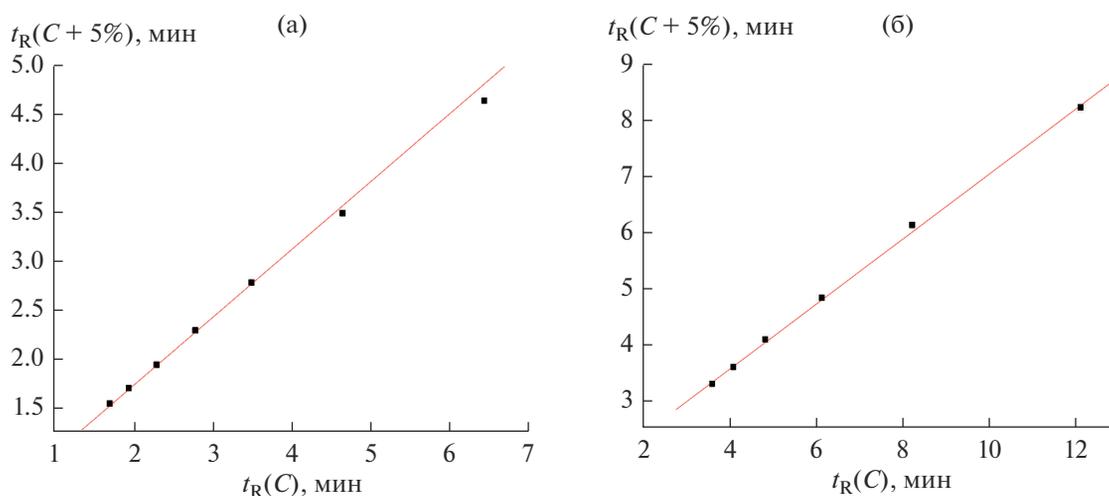


Наличие аналогичного структурного фрагмента объясняет существование гидратов амидов карбоновых кислот (структура IV). Так, например, кофеин (CAS № 58-08-2) образует стабиль-

ный моногидрат (CAS № 5743-12-4), что необходимо учитывать при определении этого соединения в различных объектах.

В наибольшей степени обсуждаемые эффекты гидратации проявляются для элюентов, содержащих ацетонитрил (CAS № 75-05-8). Гидрат ацетонитрила известен (CAS № 128870-13-3), но нестабилен, в отличие от метанола (CAS № 67-56-1), гидрат которого более устойчив (CAS №№ 118240-86-1 и 151900-28-5). Оценки свободной энергии его образования ( $-5.1$  ккал/моль [27]) сопоставимы с энергией водородных связей и превышают энергии так называемых слабых водородных связей [28]. Поэтому проверка влияния замены органического компонента элюента (ацетонитрила метанолом) на вид рекуррентных зависимостей параметров удерживания сорбатов (9) необходима для подтверждения корректности интерпретации данных.

На рис. 5а приведен график рекуррентной аппроксимации времен удерживания еще одного представителя N-замещенных арилсульфонамидов – N-фенил-*n*-толуолсульфонамида (колонка 120 EC-C18, диапазон концентраций  $CH_3CN$  от 30 до 65 об. %). В полном соответствии с поведением других соединений этого класса (см. рис. 3б, 4а и 4б) он иллюстрирует anomalous поведение содержания воды в элюенте. В то же время при использовании метанола в составе элюента (колонка Phenomenex C18, диапазон концентраций  $CH_3OH$  55–85 об. %) (рис. 5б) аномалии рекуррентной аппроксимации отсутствуют и все точки соответствуют линейной зависимости с коэффициентом корреляции  $R = 0.9995$ .



**Рис. 5.** Рекуррентные зависимости времен удерживания (ОФ ВЭЖХ, колонка 120 EC-C18) N-фенил-*n*-толуолсульфонамида при использовании в составе элюента (а) ацетонитрила и (б) метанола. В случае (а) по аналогии с графиками на рис. 3б, 4а и 4б две правые точки отклоняются вниз от линии регрессии; параметры уравнения линейной регрессии по остальным точкам:  $a = 0.695 \pm 0.003$ ,  $b = 0.351 \pm 0.009$ ,  $R = 0.99996$ ,  $S_0 = 0.005$ . В случае (б) все точки соответствуют линейной зависимости; параметры уравнения  $a = 0.58 \pm 0.01$ ,  $b = 1.25 \pm 0.07$ ,  $R = 0.9995$ ,  $S_0 = 0.07$ .

Это означает, что метанол в составе элюента препятствует образованию гидратов разделяемых органических соединений (образует более стабильные гидраты) [22, 29]. Отсутствие аномалий рекуррентной аппроксимации в случае метанола косвенно подтверждает меньший вклад равновесия (10), чем для систем “ацетонитрил–вода”.

Теоретически к аналогичным аномалиям удерживания, в частности, сульфонамидов, могло бы приводить изменение констант диссоциации сорбатов в результате вариаций содержания органических растворителей в элюенте. Однако известные справочные значения  $pK_a$  для соединений этого класса [30, 31] исключают такую возможность.

Таким образом, рекуррентную аппроксимацию параметров удерживания при разном содержании органического растворителя в составе элюента можно считать эффективным способом выявления гидратации сорбатов. Отклонения такой аппроксимации от линейности наиболее отчетливо выражены при использовании ацетонитрила, а в случае метанола они менее заметны.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные данные с использованием метанола в составе элюента получены в Ресурсном центре “Методы анализа состава вещества” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят сотрудников Центра за содействие.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лейбниц Э., Штринне Х.Г. (Ред.) Руководство по газовой хроматографии / Пер. с нем. под ред. Березкина В.Г. М.: Мир, 1988. В 2-х тт.
2. Dettmer-Wilde K., Engewald W. (Eds.) Practical gas chromatography. A comprehensive reference. Stuttgart: Springer, 2014. 902 p.
3. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии / Пер. с англ. под ред. Даванкова В.А. М.: Мир, 1989. 399 с.
4. Meyer V. Practical HPLC. 4<sup>th</sup> Edn. Amsterdam: John Wiley & Sons, 2004. 374 p.
5. Shoenmakers P.J., Billet H.A.H., De Galan L. // J. Chromatogr. 1979. V. 185. P. 179–195. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)85604-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85604-6)
6. Snyder L.R., Dolan J.W., Gant J.R. // J. Chromatogr. 1979. V. 165. P. 3–30. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)-85726-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)-85726-X)
7. Snyder L.R. // Anal. Chem. 1974. V. 46. № 11. P. 1384–1393. <https://doi.org/10.1021/ac60347a052>
8. Scott R.P.W., Kucera P. // J. Chromatogr. 1975. V. 12. P. 425–442. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)99974-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)99974-6)
9. Zenkevich I.G. // J. Chemometr. 2009. V. 23. P. 179–187. <https://doi.org/10.1002/cem.1214>
10. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. М.: Наука, 1967. 368 с.
11. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, Физматгиз, 1987. 240 с.
12. Сайфутдинов Б.Р. Изв. РАН. Сер. Хим. 2014. Т. 63. № 12. С. 2609–2619. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0787-0>
13. Zenkevich I.G. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1269–1277. <https://doi.org/10.1134/S003602442107030X>
14. Zenkevich I.G., Иоффе Б.В. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Л.: Химия, 1986. 176 с.
15. Zenkevich I.G., Никитина Д.А., Деруиш А. // Журн. физич. химии. 2021. Т. 95. № 9. С. 1414–1425. <https://doi.org/10.1134/S0036024421090326>
16. The NIST Mass Spectral Library (NIST/EPA/NIH EI MS Library, 2017 Release). Software/Data Version; NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2017. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: июль 2022 г.).
17. Zenkevich I.G. // J. Chemometr. 2009. V. 23. P. 179–187. <https://doi.org/10.1002/cem.1214>
18. Zenkevich I.G. // J. Chemometr. 2010. V. 24. P. 158–167. <https://doi.org/10.1002/cem.1297>
19. Zenkevich I.G. // In “Chemometrics in Chromatography” Eds. Komsta L., Heyden Y.V., Sherma J. (Eds.). N.Y.: Taylor & Francis. 2017. Ch. 24. P. 449–468.
20. Сайфутдинов Б.Р., Бурак А.К. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. № 6. С. 774–781. <https://doi.org/10.1134/S1061933X19060176>
21. Zenkevich I.G., Деруиш А., Никитина Д.А., Корнилова Т.А., Хакулова А.А. // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 2. С. 117–125. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.2.005>
22. Zenkevich I.G., Derouiche A., Nikitina D.A. // J. Liquid Chromatogr. Related Technol. 2021. V. 44. № 11–12. P. 588–598. <https://doi.org/10.1080/10826076.2021.1998905>
23. Guo M.-L. // Crystallogr. Commun. 2004. V. 60. P. 574–575. <https://doi.org/10.1107/S1600536804005446>
24. Suchetan S.F., Foro S., Gowda B.T., Prakash M.S. // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. 2012. V. 68. P. 46. <https://doi.org/10.1107/S1600536811051932>
25. Kompella A., Kasa S., Balina V.S., Kusumba S., Adibhatla B.R.K., Muddasani P.R. // Sci. J. Chem. 2014. V. 2. P. 9–15. <https://doi.org/10.11648/j.sjc.s.2014020601.12>
26. Jatzczak M., Sidoryk K., Kossykowska M., Luniewski W., Zagrodzka J., Lipiec-Abramska E., Lipiec-Abramska E. // Chromatographia. 2016. V. 79. P. 1131–1141. <https://doi.org/10.1007/s10337-016-3124y>
27. Zhong Y., Warren G.L., Patel S. // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. P. 1142–1152. <https://doi.org/10.1002/jcc.20877>
28. Steiner Th., Desiraju G.R. The Weak Hydrogen Bond. Oxford: Univ. Press. N.Y. 2006, 507 p.
29. Королев Г.В., Мозилевич М.М., Ильин А.А. Ассоциация жидких органических соединений. М.: Мир, 2002. 264 с.
30. Thakur A. Arkivos. 2005. V. 14. P. 49–58.
31. Sanli N., Sanli S., Ozkan G., Denizli A. // J. Braz. Chem. Soc. 2010. V. 21. № 10. P. 1952–1960.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 541.183

**ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПорИСТЫХ  
СИЛИКАГЕЛЕЙ, ДОПИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ И СЕРЕБРОМ,  
МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**© 2022 г. А. А. Токранов<sup>1</sup>\*, Е. О. Токранова<sup>1</sup>, Р. В. Шафигулин<sup>1</sup>, А. В. Буланова<sup>1</sup><sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

\*e-mail: fileona@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Методом газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства синтезированного темплатным способом мезопористого силикагеля, допированного лантаном, модифицированного никелем и серебром (La–Ni/МС, La–Ag/МС). Текстуальные характеристики полученных материалов исследованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP), рентгено-фазового анализа (РФА), рентгено-структурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом обращенной газовой хроматографии получены термодинамические характеристики адсорбции (дифференциальные теплоты и энтропии) тестовых органических соединений. Установлено, что допирование и последующее модифицирование приводит к изменениям теплот адсорбции для соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий. Показано, что мезопористый силикагель, допированный лантаном и модифицированный никелем, проявляет более ярко выраженные адсорбционные свойства по отношению к исследуемым сорбатам.

*Ключевые слова:* обращенная газовая хроматография, мезопористые силикагели, модифицирование никелем и серебром, допирование лантаном, термодинамика адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185622060183

**ВВЕДЕНИЕ**

Мезопористые силикагели – соединения с неорганической матрицей, обладающие развитой пористой структурой, и получившие широкое распространение благодаря таким физико-химическим характеристикам как механическая прочность, термическая стойкость, устойчивость при воздействии органических растворителей. Кроме того, к преимуществам силикагелей относится возможность получения материалов с требуемым размером частиц, диаметром пор и площадью удельной поверхности [1].

Одним из простых и универсальных методов получения мезопористых материалов является темплатный, позволяющий контролировать размер, форму и морфологию наноструктур [2–5]. Таким способом можно получать различные материалы: оксиды кремния [6–9], титана [10–12], вольфрама [13], а также цеолиты [14, 15], карбиды и нитриды металлов [16, 17].

В процессе темплатного синтеза возможно не только модифицирование поверхности мезопористых силикагелей, но и встраивание переходных металлов в структуру материала [18–20]. Одним из наиболее перспективных направлений является модифицирование *d,f*-металлами, позволяющее получать материалы с новыми свойствами [21–28].

Пористые кремнеземы используются в качестве сорбентов для различных газов и жидкостей [29–35], а также в качестве адсорбентов для сорбции физиологически активных веществ, таких как витамины и аминокислоты [36, 37]. Часто мезопористые силикагели используются в качестве подложки для получения катализаторов различных процессов, в частности, реакции дегидратации [38], гидрирования [39], разложения [40] и окисления [41].

Целью работы являлось изучение методом газовой хроматографии адсорбционных свойств синтезированных мезопористых силикагелей, допированных лантаном, модифицированных никелем и серебром.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Текстурные и морфологические характеристики синтезированных образцов

Образцы мезопористого силикагеля (МС), допированного лантаном и модифицированного никелем (La–Ni/МС) и серебром (La–Ag/МС) были получены методом темплатного синтеза. Методика синтеза мезопористого силикагеля, допированного редкоземельным элементом и модифицированного переходными металлами подробно описаны в работах [2, 18, 24, 39].

Наличие металлов в полученных образцах доказывали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Количественное определение образцов проводили методом спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP).

Размеры и форму частиц, полученных мезопористых силикагелей исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии с применением электронного микроскопа Carl-Zeiss EVO 50.

Текстурные характеристики образцов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на адсорбционном порозиметре Quantochrome Autosorb-1.

Из полученных изотерм адсорбции были рассчитаны удельная поверхность материалов по модели Брунауэра–Эммета–Тэллера (БЭТ), средний размер пор, общий объем пор и распределение мезо- и макропор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВНН).

Для подтверждения структуры некоторых образцов мезопористых силикагелей проводили рентгенофазовый анализ (XRD) с использованием дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (Япония) с графитовым монохроматором и медным антикатодом (CuK $\alpha$  излучение,  $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ).

### Изучение адсорбционных свойств La–Ag/МС и La–Ni/МС

Адсорбционные свойства мезопористых кремнеземов изучали методом обращенной газовой хроматографии на газовом хроматографе Трасе-ГС с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий особой чистоты; металлическую насадочную колонку длиной 50.2 см и внутренним диаметром 2 мм.

В качестве тестовых адсорбатов использовали: нормальные алканы (С6–С9), метанол, этанол, бензол, нитрометан, ацетон, *o*-ксилол, *m*-ксилол, *n*-ксилол, циклогексен, диэтиловый эфир, ацетонитрил.

Адсорбаты вводили в хроматографическую колонку микрошприцем объемом 1 мкл после разбавления пробы воздухом до достижения предела

чувствительности прибора, что позволило работать в линейной области изотермы сорбции (области Генри). Хроматографический эксперимент проводили в интервале температур 423–443 К.

На основании температурных зависимостей констант Генри рассчитывали теплоту адсорбции и стандартные молярные изменения энтропий.

При расчете термодинамических характеристик адсорбции использовали следующие формулы [42]:

– чистый (эффективный) объем удерживания адсорбата рассчитывали по уравнению:

$$V_N = (t_R - t_M) F_c j_3^2, \quad (1)$$

где  $t_R$  – время удерживания адсорбата;  $t_M$  – время удерживания несорбирующегося вещества (в качестве такого вещества использовали пропан);  $F_c$  – объемная скорость газа-носителя;  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса–Мартина.

– объемную скорость газа-носителя рассчитывали по уравнению:

$$F_c = F_a \frac{T_c (P_a - P_w)}{T_a P_a}, \quad (2)$$

где  $F_a$  – скорость газа-носителя при температуре окружающей среды,  $T_c$  – рабочая температура колонки,  $T_a$  – температура окружающей среды,  $P_a$  – атмосферное давление,  $P_w$  – давление паров воды.

Константу адсорбционного равновесия рассчитывали по уравнению:

$$K_{1,c} = \frac{V_N}{W_a S_{уд}}, \quad (3)$$

где  $W_a$  – масса адсорбента;  $S_{уд}$  – удельная поверхность адсорбента.

В работе определяли константы Генри адсорбции  $K_{1,c}$  (см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>) при различных температурах, на основании которых по уравнению [43]:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\overline{Q}_1}{RT} + \frac{\overline{\Delta S}_{1,c}^0}{R} + 1. \quad (4)$$

Рассчитывали дифференциальную молярную теплоту адсорбции  $\overline{Q}_1$  и разность стандартной дифференциальной молярной энтропии адсорбированного вещества и стандартной молярной энтропии идеального газа (изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии при адсорбции)  $\overline{\Delta S}_{1,c}^0$ . Для расчета энтропии при адсорбции применяли следующие стандартные состояния – концентрация в газовой фазе  $C_G = 1$  мкмоль/см<sup>3</sup> и концентрация на поверхности адсорбента  $\Gamma = 1$  мкмоль/см<sup>2</sup>.

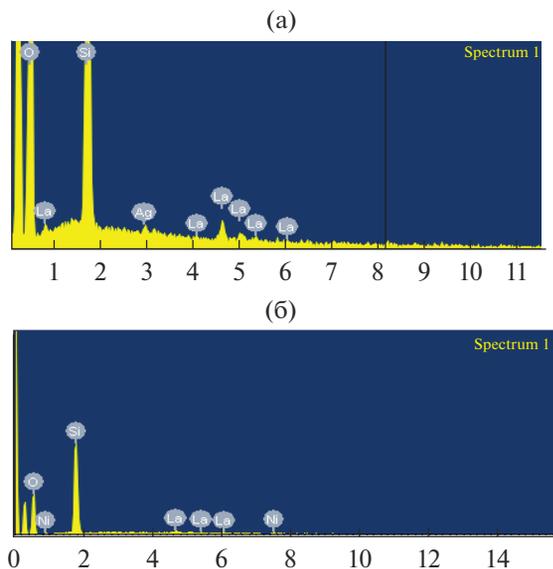


Рис. 1. РФА-спектр для образцов: (а) La–Ag/МС, (б) La–Ni/МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие металлов в полученных образцах доказывали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) (рис. 1).

Концентрации металлов в образцах, определенная методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP) La–Ag/МС и La–Ni/МС, определенные методом абсолютной градуировки составили: La – 1.8 мас. %, Ni – 7 мас. %, Ag – 7 мас. %.

Установлено, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической; средний размер частиц для образцов La–Ag/МС, La–Ni/МС составляет 220 и 100 нм соответственно.

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам для образцов La–Ag/МС, La–Ni/МС.

В табл. 1 представлены текстурные характеристики для полученных мезопористых силикагелей.

Введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее моди-

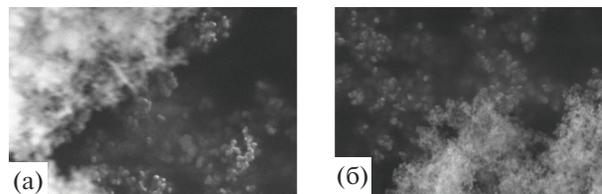


Рис. 2. СЭМ-фотографии образцов (а) La–Ag/МС, (б) La–Ni/МС.

фицирование допированных образцов переходными металлами (Ni, Ag) приводит к значительному уменьшению удельной поверхности в случае La–Ag/МС (с 600 до 191 м<sup>2</sup>/г). Средний диаметр пор синтезированных образцов лежит в диапазоне 3.3–4.0 нм.

На рис. 4 приведены дифрактограммы для образцов МС и La–Ni/МС.

Характеристический пик в малоугловой области свидетельствует о наличии в структурах синтезированных мезопористых силикагелей упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41 (рис. 4). Наличие никеля в виде металлической фазы подтверждается соответствующими рефлексам (2θ = 44.5, 51.9, 76.4) на дифрактограммах. Наличие этих рефлексов соответствует кубической гранцентрированной ячейке металлического никеля с индексами Бравэ (111), (200) и (220) соответственно. Методом рентгенофазового анализа не удалось обнаружить редкоземельный металл, в связи с его низкой концентрацией в матрице (меньше 3 мас. %).

На рис. 5–6 представлены температурные зависимости констант Генри для модельных адсорбатов на исследуемых МС.

Для определения влияния природы модификатора на допированный лантаном мезопористый силикагель проводили сравнение величин теплот адсорбции (Q<sub>1</sub>) тестовых органических соединений.

Из экспериментальных данных по теплотам адсорбции, приведенных на рис. 6 и 7 следует, что природа металла-модификатора влияет на адсорбционные свойства допированного силикагеля.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности и текстурных характеристик пор для МС, La–Ag/МС, La–Ni/МС

Образец	S (ВЕТ) (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>пор</sub> (ВЖ des) (см <sup>3</sup> /г)	D <sub>эф</sub> (ВЖ des) (nm)	D <sub>эф</sub> (DFT) (nm)	V <sub>пор</sub> (DFT) (см <sup>3</sup> /г)	T-plot	
						S <sub>micro</sub> (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>micro</sub> пор (см <sup>3</sup> /г)
МС	600 ± 30	0.828	<4	2.38	0.44	456	0.277
La–Ag/МС	191 ± 12	0.887	3.3	2.38	0.365	69	0.040
La–Ni/МС	467 ± 25	0.783	3.4	2.38	0.489	266	0.150

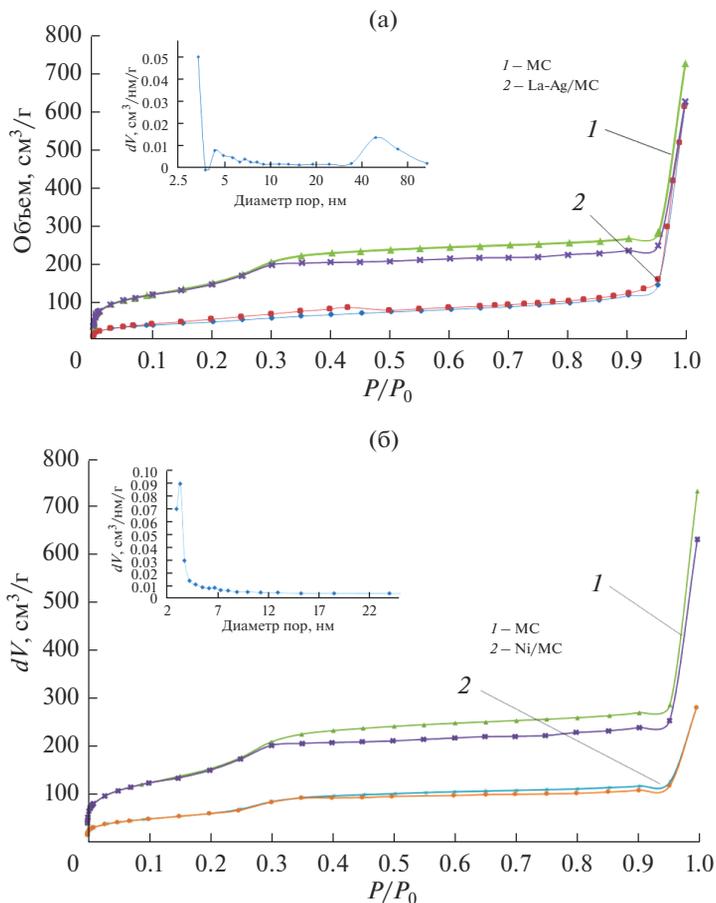


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размеру: (а) La–Ag/MC, (б) La–Ni/MC.

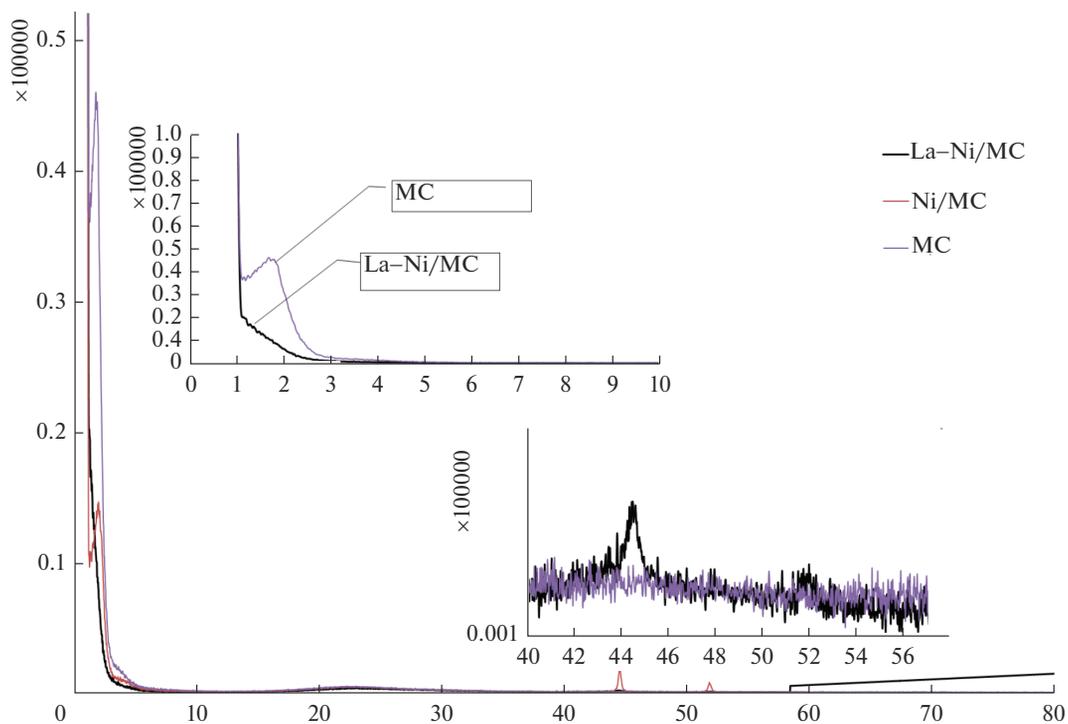


Рис. 4. Дифрактограмма образцов MC и La–Ni/MC.

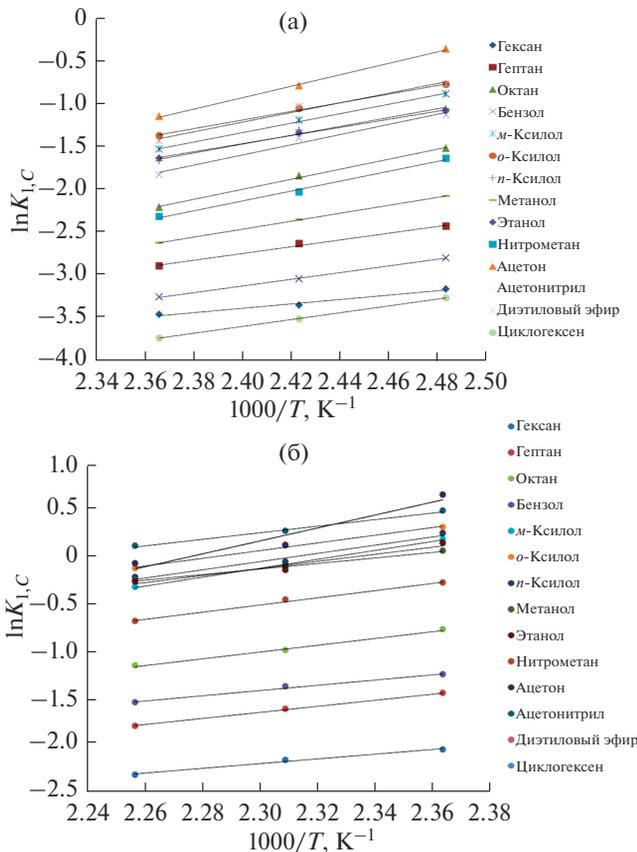


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма константы Генри для тестовых адсорбатов на (а) La-Ni/MC, (б) La-Ag/MC.

Для линейных углеводородов теплоты адсорбции на модифицированных силикагелях закономерно увеличиваются от гексана к октану, но интенсивность роста значительно различается. Образец La-Ni/MC характеризуется большими теплотами адсорбции модельных соединений, чем La-Ag/MC. Можно предположить, что модифицирование никелем допированного лантаном мезопористого силикагеля увеличивает склонность этого материала к диполь-дипольным и донорно-акцепторным взаимодействиям по отношению к соединениям, склонным к различным видам специфических взаимодействий.

Анализируя термодинамические компенсационные зависимости теплот и энтропий адсорбции тестовых адсорбатов, представленные на рис. 8, можно сделать вывод об определяющей роли энтропийного фактора при адсорбции исследуемых соединений на мезопористых силикагелях, допированных лантаном и модифицированных никелем и серебром. Термодинамическая компенсационная зависимость проявляется в более явном виде для La-Ni/MC.

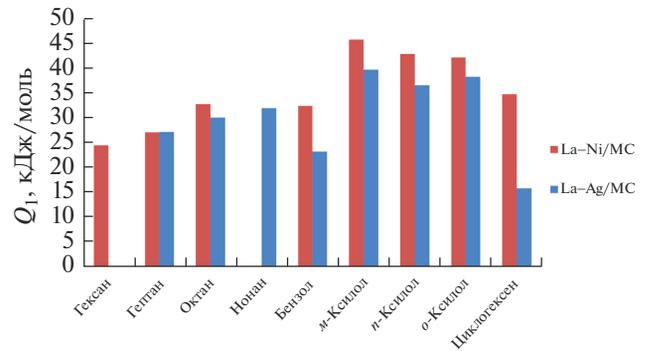


Рис. 6. Влияние модификатора на величины теплот ( $Q_1$ ) адсорбции углеводородов на адсорбентах La-Ni/MC и La-Ag/MC.

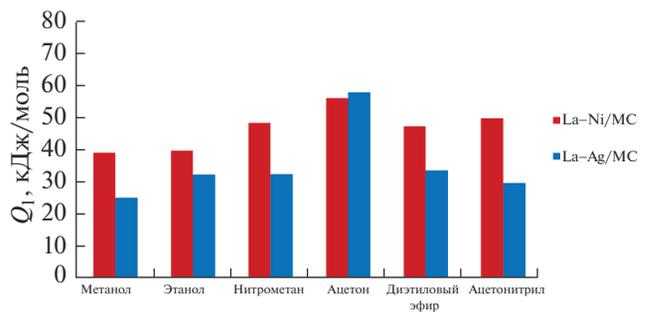


Рис. 7. Влияние модификатора на величины теплот ( $Q_1$ ) адсорбции полярных соединений на адсорбентах La-Ni/MC и La-Ag/MC.

Таким образом, показано, что природа модифицирующего металла влияет на адсорбционные свойства допированного лантаном мезопористого силикагеля и в дальнейшем может позволить управлять селективностью процесса адсорбции соединений склонных к различным типам межмолекулярного взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концентрации металлов в образцах La-Ag/MC и La-Ni/MC, определенные методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой составили для La – 1.8 мас. %, для Ni – 7 мас. %, для Ag – 7 мас. %. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы всех синтезированных мезопористых силикагелей имеют форму близкую к сферической; средний размер для образцов La-Ag/MC, La-Ni/MC составляет 220 и 100 нм соответственно. Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота установлено, что введение редкоземельного элемента в сетку мезопористого силикагеля и дальнейшее модифицирование допированных образцов переходными металлами (Ni, Ag) приводит к

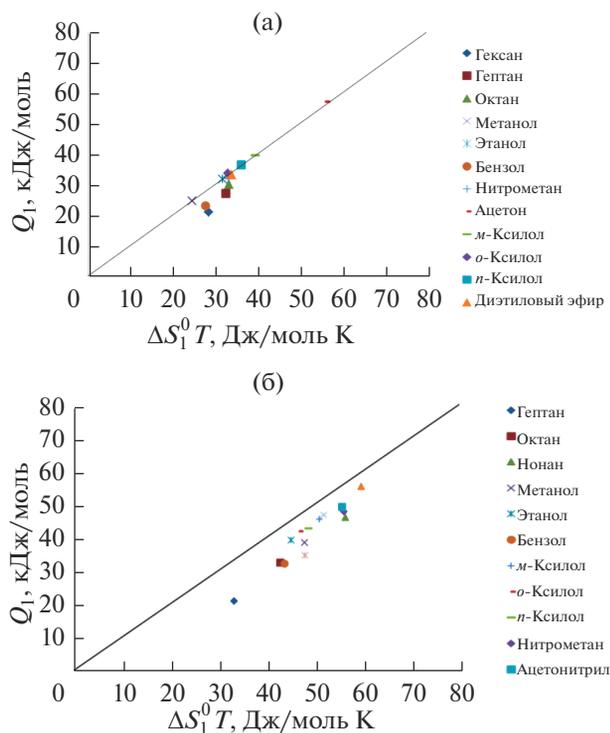


Рис. 8. Термодинамические компенсационные зависимости между теплотой адсорбции и изменением мольной энтропии тестовых адсорбатов: (а) La–Ag/МС; (б) La–Ni/МС.

значительному уменьшению удельной поверхности в случае La–Ag/МС (с 600 до 191 м<sup>2</sup>/г). Характеристический пик в малоугловой области на дифрактограммах свидетельствует о наличии в структурах синтезированных мезопористых силикагелей упорядоченной системы мезопор, соответствующей фазе типа МСМ-41.

Из полученных значений теплот адсорбции, следует, что допирование и модифицирование металлами оказывает влияние на адсорбционные свойства материалов. Для линейных углеводородов теплоты адсорбции на модифицированных силикагелях закономерно увеличиваются от гексана к нонану, но различается интенсивность роста. Наличие металлов в мезопористых силикагелях в целом усиливает склонность материала к диполь-дипольным и донорно-акцепторным взаимодействиям. В большей мере природа модификатора приводит к изменениям теплот адсорбции для соединений, склонных к различным типам специфических взаимодействий. Сравнивая полученные результаты по адсорбционным свойствам синтезированных мезопористых силикагелей, можно сделать вывод, что La–Ni/МС проявляет более ярко выраженные адсорбционные свойства по отношению к исследуемым сорбентам.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по гранту № FSSS-2020-0016.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнов С.И., Roessner F., Селеменов В.Ф. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. Вып. 2. С. 125–140.
2. Filippova E.O., Shafigulin, R. V., Tokranov A.A. et al // J. Chin. Chem Soc. 2020. V. 67. P. 1167–1173.
3. Sohrabnezhad Sh., Jafarzadeh A., Pourahmad A. // Materials Letters. 2018. V. 212. P. 16–19.
4. Santos L.F.S., Jesus R.A., Costa J.A.S. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2019. V. 101. P. 45–51.
5. Nistico R., Scalarone D., Magnacca G. // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. V. 248. P. 18–29.
6. Han P., Liu T., Ji X., Tang S. // Chinese Chemical Letters. 2017. V. 29. P. 751–755.
7. Nistico R., Magnacca G., Antonietti M., Fechner N. // Advanced Porous Materials. 2014. V. 2. № 1. P. 37–41.
8. Wu S.H., Mou C.Y., Lin H.P. // Chemical Society Reviews. 2013. V. 42. №. 9. P. 3862–3875.
9. Pagar N.S. // J. Porous Materials. 2021. V. 28. № 2. P. 423–433.
10. Wan Y., Yang H., Zhao D. // Accounts of Chemical Research. 2006. V. 39. № 7. P. 423–432.
11. Barba V. P. Selvaratnam B., Thangarasu P. et al. // J. Nanoparticle Research. 2021. V. 23. №. 1. P. 1–19.
12. De Santis S. Sotgiu G., Porcelli F. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. №. 2. P. 445.
13. Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Паламарчук М.С. и др. // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. P. 83–93.
14. Cepak V. M., Hulteen J.C., Che G. et al. // Chemistry of Materials. 1997. V. 9. P. 1065–1067.
15. Srivastava R. // Catalysis Today. 2017. V. 309. P. 172–188.
16. Maleki M., Beitollahi A., Javadpour J., Yahya N. // Ceramics International. 2015. V. 41. P. 3806–3813.
17. Keffous A., Gabouze N., Cheriet A. et al. // Applied Surface Science. 2010. V. 256. P. 5629–5639.
18. Shafigulin R.V., Filippova (Tokranova) E.O., Shmelev A.A., Bulanova A.V. // Catalysis Letters. 2019. V. 149. №. 4. P. 916–928.
19. Wu N., Zhang W., Li B., Han C. // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 185. P. 130–136.
20. Wang L., Li D., Wang R., He Y. et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. V. 133. №. 2. P. 622–627.
21. Ohishi Y., Kawabata T., Shishido T. et al. // J. Molecular Catalysis. 2005. V. 230. P. 49–58.
22. Trong D., Desplantier-Giscard D., Danumah C. et al. // Applied Catalysis. 2003. V. 253. P. 545–602.
23. Lehmann T., Wolff T., Hamel C. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. V. 151. P. 113–125.
24. Филиппова Е.О., Виноградов К.Ю., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 696–706.
25. Бумагин Н.А. // Научный альманах. 2020. № 9. С. 98–103.

26. *Liu J., Fang S., Jian R., Wu F., Jian P.* // Powder Technology. 2018. V. 329. P. 19–24.
27. *Dehghani S., Haghighi M.* // Waste Management. 2019. V. 95. P. 584–592.
28. *Dehghani S., Haghighi M.* // Renewable Energy. 2020. V. 153. P. 801–812.
29. *Carraro P., García A., Blanco, Soria F. et al.* // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 231. P. 31–39.
30. *Chew T.-L., Ahmad A.L., Bhatia S.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. V. 153. P. 43–57.
31. *Wu C., Gao Q., Hu J. et al.* // Microporous and mesoporous materials. 2009. V. 117. № 1–2. P. 165–169.
32. *Wang X., Chen L., Guo Q.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 260. P. 573–581.
33. *Tari N.E., Tadjarodi A., Tamnanloo J. et al.* // J. CO<sub>2</sub> Util. 2016. V. 14. P. 126–134.
34. *Zhang J., Song H., Chen Y. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 38124–38130.
35. *Гуськов В.Ю., Сухарева Д.А., Салихова Г.Р. и др.* // Журн. физической химии. 2017. Т. 91. № 7. С. 1218–1222.
36. *Kortusuo P.* University of Helsinki. 2001. 56 p.
37. *Hartmann M., Vinu A., Chandrasekar G.* // Chemistry of Materials. 2005. V. 17. P. 829–833.
38. *Болотов В.В., Поддубный В.В., Коваль Л.М.* // Журн. физической химии. 2007. Т. 81. № 9. С. 1708–1711.
39. *Filippova (Tokranova) E.O., Shafigulin R.V., Bulanova A.V.* // Russian J. Physical Chemistry. 2021. Т. 95. № 4. P. 690–695.
40. *Liu J., Fang S., Jian R. et al.* // Powder Technology. 2018. V. 329. P. 19–24.
41. *Feng Y., Li W., Meng M. et al.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2019. V. 253. P. 111–120.
42. Номенклатура в хроматографии / Под ред. Онучак Л.А. Самара: Издво “Самарский университет”, 1999. 36 с.
43. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 541.183

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ  
НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
ИМИДАЗОЛИЕВЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ**© 2022 г. В. М. Разницына<sup>1</sup>\*, Р. В. Шафигулин<sup>1</sup>, А. В. Буланова<sup>1</sup><sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

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

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В работе изучены физико-химические закономерности сорбции некоторых производных бензимидазола на сверхсшитом полистироле (СПС) из водно-ацетонитрильного элюента с имидазолиевыми ионными жидкостями (ИЖ) методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ). Рассчитаны термодинамические характеристики сорбции исследуемых соединений в системах с 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторборатом ([BdMIM][BF<sub>4</sub>]) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромидом ([BMIM][Br]), и проведен их сравнительный анализ. Показано, что структура имидазолиевой ИЖ существенно влияет на процесс сорбции изучаемых бензимидазолов на СПС. Проанализированы энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости в изучаемых сорбционных системах, и выявлены некоторые особенности механизма сорбции производных бензимидазола.

*Ключевые слова:* имидазолиевые ионные жидкости, обращенно-фазовая ВЭЖХ, сверхсшитый полистирол (СПС), сорбция из жидких растворов

**DOI:** 10.31857/S0044185622060158**ВВЕДЕНИЕ**

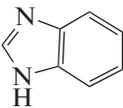
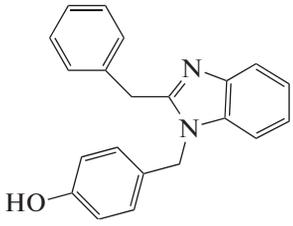
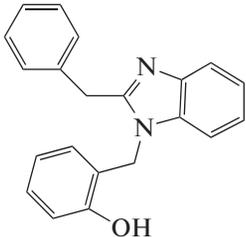
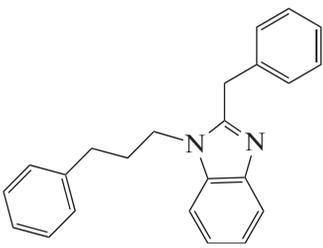
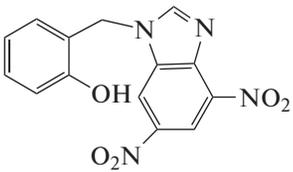
В современной фармакологии существуют высокие требования, предъявляемые к чистоте лекарственных субстанций и готовых лекарственных средств. Наиболее эффективным подходом к решению этой проблемы является разработка методик высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволяющих с высокой достоверностью анализировать многокомпонентные смеси биологически активных веществ (БАВ) [1]. Наиболее часто в этом случае применяется обращенно-фазовый вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ).

В условиях ОФ ВЭЖХ используется неполярная неподвижная фаза (обычно силикагели с привитыми алкильными группами, сверхсшитый полистирол (СПС)) и полярная подвижная фаза (смеси воды и органических растворителей: метанола, ацетонитрила и т.п.). Преимуществом этого метода анализа является возможность исследования соединений, растворимых как в воде, так и в органических растворителях, а также возможность введения в систему добавок, влияющих на эффективность и селективность разделения.

В последнее время подобные анализы часто проводят в присутствии специфических добавок в подвижную фазу – ионных жидкостей. Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой соли со слабо координированными ионами, благодаря чему имеют температуру плавления меньше температуры кипения воды (ниже 100°C). Как правило, эти соединения состоят из большого асимметричного органического катиона и органического или неорганического аниона [2]. Ионные жидкости обладают рядом уникальных физико-химических свойств [3], соответствующих требованиям зеленой химии (низкая летучесть, хорошая термическая стабильность, низкое давление паров, малая токсичность), и могут стать альтернативной заменой летучих и токсичных органических растворителей, используемых в хроматографии [4].

Изучение влияния ионных жидкостей на хроматографический процесс – предмет исследования многих ученых [5–7]. В основном эти работы посвящены аналитическим аспектам разрабатываемых методик, в то время как термодинамический аспект изучения сорбции является важной компонентой при подборе оптимальных условий разделения многокомпонентных смесей. Изуче-

Таблица 1. Структурные формулы исследуемых соединений

№ сорбата	Название соединения	Структурная формула
1	1-Бензимидазол	
2	4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол	
3	2-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол	
4	2-Бензил-1-(3-фенилпропил)-1H-бензимидазол	
5	2-[(4,6-динитробензимидазол-1-ил)метил]фенол	

ние сорбции ряда БАС на октадецилсиликагеле в системах с ионными жидкостями был осуществлен авторами [8]. Термодинамическим исследованиям сорбции методом ОФ ВЭЖХ посвящены работы [9–11], в которых рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса некоторых ароматических соединений при сорбции их на неполярных сорбентах (сверхшитом полистироле и модифицированных силикагелях).

Целью настоящей работы является изучение термодинамики сорбции некоторых производных бензимидазола из водно-ацетонитрильных растворов различных составов, содержащих имидазолиевые ионные жидкости, на сверхшитом полистироле методом ОФ ВЭЖХ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения являлись бензимидазол и некоторые его производные (табл. 1), синтезиро-

ванные на кафедре неорганической химии Самарского университета под руководством профессора З.П. Белоусовой. Структура и чистота соединений подтверждены ЯМР- и ИК-спектроскопией.

Эксперимент выполняли на микроколоночном жидкостном хроматографе “Милихром А-02” совместимом с насосом высокого давления Стайер (Аквилон). Объем вводимой пробы – 10 мкл. Детектирование проводили при длинах волн 254, 280 и 300 нм. Использовали хроматографическую колонку с неполярным монодисперсным сверхшитым полистиролом (степень сшивки 150%, размер частиц 3.2 мкм, удельная площадь поверхности – 1000 м<sup>2</sup>/г). В качестве элюента использовали водно-ацетонитрильные смеси разного количественного состава с добавлением двух имидазолиевых ионных жидкостей (их структурные формулы приведены на рис. 1) – 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторбората ([BdMIM][BF<sub>4</sub>])

(0.85 ммоль/л) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромида ([BMIM][Br]) (0.85 ммоль/л).

Для приготовления подвижных фаз и растворения аналитов использовали деионизированную воду и ацетонитрил (осч сорт 0, Криохром, Россия). Перед каждым хроматографическим анализом колонку регенерировали в течение 15 мин. Для термостатирования колонки использовали твердотельный термостат. Диапазон рабочих температур 328–348 К с шагом 10 К. Дегазацию элюентов осуществляли на установке УЗДН-2Т. Скорость потока подвижной фазы – 300 мкл/мин. Исследование проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) в линейной области изотермы адсорбции (область Генри), с использованием предельно разбавленных растворов анализируемых бензимидазолов.

Определение термодинамических характеристик процесса перехода бензимидазолов из жидких растворов в фазу СПС осуществляли на основании температурных зависимостей фактора удерживания [12]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \varphi = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + A,$$

где  $k$  – фактор удерживания сорбата;  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  – изменение стандартной энтальпии и энтропии при переходе сорбата из объемного водно-ацетонитрильного раствора в фазу сорбента, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);  $T$  – температура эксперимента, К;  $\varphi$  – фазовое отношение хроматографической колонки, равное отношению объема сорбционной фазы ( $V_s$ ) к свободному объему колонки ( $V_M$ ) ( $\varphi = V_s/V_M$ );  $A = \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} + \ln \varphi\right)$  – энтропийная составляющая процесса (величина пропорциональная величине изменения стандартной энтропии).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании хроматографического эксперимента были получены факторы удерживания бен-

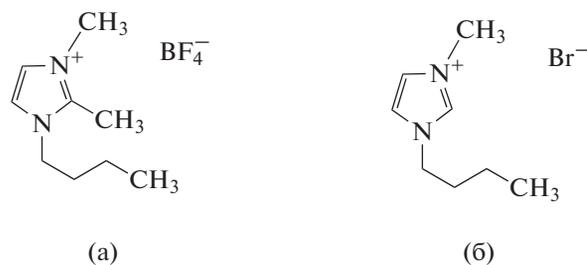


Рис. 1. Структурные формулы ионных жидкостей: 1-бутил-2,3-диметилимидазолий тетрафторбората ([BdMIM][BF<sub>4</sub>]) (а) и 1-бутил-3-метилимидазолий бромида ([BMIM][Br]).

зимидазола и четырех его производных в изучаемых системах. Значения факторов удерживания для исследуемых систем при 338 К приведены в табл. 2.

Показано, что природа имидазолиевой ИЖ не влияет на порядок выхода бензимидазолов, но существенно изменяет времена выхода соответствующих бензимидазолов. Особенно это заметно на фазах с большим содержанием воды в водно-ацетонитрильном элюенте. Удерживание бензимидазолов с использованием [BMIM][Br] значительно выше, чем с [BdMIM][BF<sub>4</sub>]; например, разница по временам удерживания объемного сорбата № 3 составляет порядка 47 мин (рис. 2).

Это свидетельствует о том, что добавление ИЖ влияет на элюирующую силу водно-ацетонитрильного элюента по отношению к бензимидазолам, и, по-видимому, будет влиять на механизм сорбции этих соединений на СПС. Для изучения особенностей сорбции были проанализированы термодинамические характеристики, полученные на основании температурных зависимостей фактора удерживания. На рис. 3 приведены примеры таковых зависимостей для некоторых систем.

Температурные зависимости в исследуемом диапазоне температур линейные с высокими коэффициентами детерминации, что позволяет рассчитывать термодинамические параметры с

Таблица 2. Факторы удерживания сорбатов при 338 К

№ сорбата*	CH <sub>3</sub> CN/[BdMIM][BF <sub>4</sub> ], об. %			CH <sub>3</sub> CN/[BMIM][Br], об. %		
	50/50	60/40	70/30	50/50	60/40	70/30
1	0.99	0.82	0.72	1.13	0.81	0.78
2	23.28	11.02	5.68	28.30	10.68	6.26
3	32.40	14.69	7.15	40.17	14.30	7.89
4	7.57	4.52	2.85	9.15	4.43	3.06
5	15.38	7.68	4.04	17.49	7.16	4.38

\* Номера сорбатов соответствуют табл. 1.

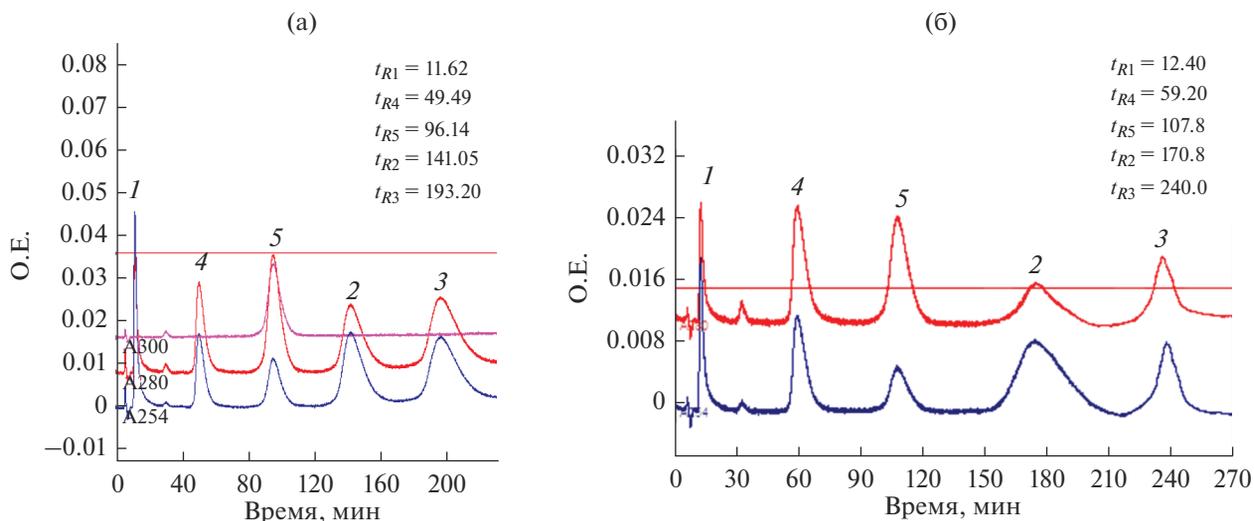


Рис. 2. Хроматограмма смеси при 328 К и составе элюента ацетонитрил/вода – 50/50 об. %, содержащих водный раствор [BdMIM][BF<sub>4</sub>] (а) и водный раствор [BMIM][Br] (б).

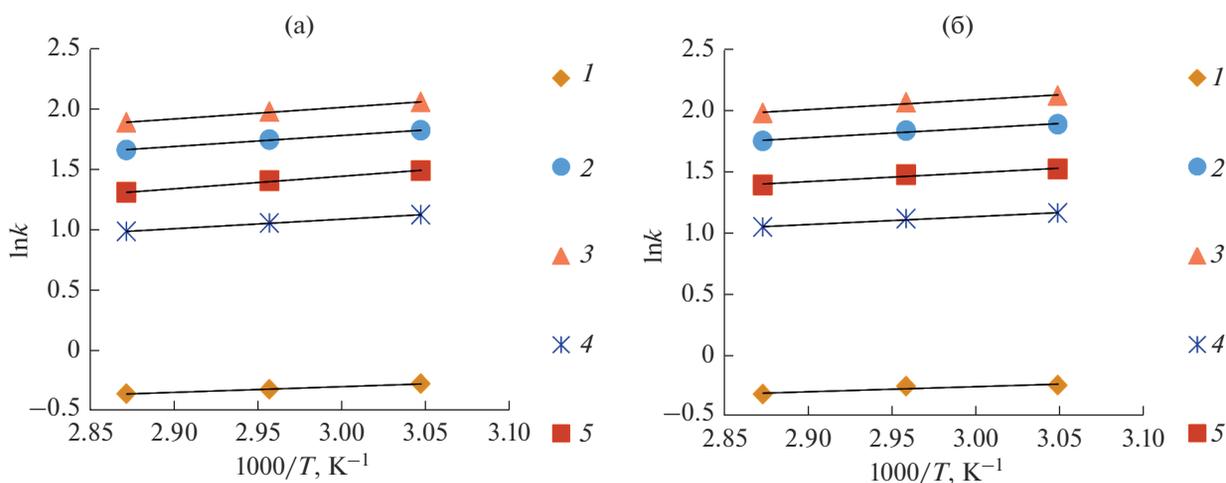


Рис. 3. Температурные зависимости фактора удерживания бензимидазолов на СПС из водно-ацетонитрильных растворов с добавлением [BdMIM][BF<sub>4</sub>] (а) и [BMIM][Br] (б) при 70 об. %-ом содержании ацетонитрила.

высокой точностью. С увеличением температуры факторы удерживания закономерно уменьшаются; селективность разделения исследуемых бензимидазолов в системах “водно-ацетонитрильный раствор ИЖ–СПС” практически не изменяется с изменением температуры. В табл. 3 приведены термодинамические характеристики перехода бензимидазолов из водно-ацетонитрильных растворов в фазу СПС.

На рис. 4 приведены сравнительные диаграммы по величинам стандартных энтальпий в исследуемых системах.

Установлено, что значения стандартных энтальпий для бензимидазолов сильно зависят от

природы имидазолиевой ионной жидкости и от состава водно-ацетонитрильного раствора. Например, на фазах с большим содержанием воды тепловые эффекты при сорбции выше в системах с бромидной ионной жидкостью ([BMIM][Br]) (исключение сорбат № 5 на фазе с 50% содержанием воды). По-видимому, это связано с меньшей склонностью бромидной ИЖ к модифицированию поверхности СПС, по сравнению с тетрафторборатной ИЖ. У [BdMIM][BF<sub>4</sub>] в структуре имидазола есть дополнительная метильная группа, которая повышает гидрофобность этой ИЖ, и, соответственно, его сорбция на СПС будет выше, по сравнению с [BMIM][Br]. Это приводит к дополнительным затратам энергии при конкурент-

**Таблица 3.** Термодинамические характеристики процесса перехода бензимидазолов из водно-ацетонитрильных растворов в фазу СПС

CH <sub>3</sub> CN/[BdMIM][BF <sub>4</sub> ], об. %						
№ сорбата*	50/50		60/40		70/30	
	$\Delta H^0$	A	$\Delta H^0$	A	$\Delta H^0$	A
1	3.80	1.35	1.29	0.65	3.92	1.72
2	6.49	0.85	6.77	0.02	7.62	0.98
3	6.83	1.07	7.19	0.12	7.97	0.88
4	4.56	0.42	5.99	0.63	6.51	1.27
5	8.08	0.13	7.93	0.79	8.55	1.65

CH <sub>3</sub> CN/[BMIM][Br], об. %						
№ сорбата*	50/50		60/40		70/30	
	$\Delta H^0$	A	$\Delta H^0$	A	$\Delta H^0$	A
1	7.16	2.46	5.23	2.04	3.50	1.51
2	19.16	3.58	13.89	2.55	6.42	0.46
3	31.00	7.53	14.17	2.36	6.75	0.35
4	14.44	3.00	10.81	2.34	5.42	0.82
5	2.10	3.61	20.49	5.32	6.06	0.70

\* Номера сорбатов соответствуют табл. 1.

ной сорбции молекул бензимидазолов и молекул тетрафторборатной ИЖ, и, соответственно, к снижению общей величины энтальпии процесса перехода из объемной фазы в фазу СПС. На подвижной фазе, содержащей 70% ацетонитрила, наблюдается обратная картина – теплота адсорбции бензимидазолов уменьшается на бромидной ИЖ по сравнению с системой, содержащей тетрафторборатную ИЖ. Это, предположительно, связано с космотропными эффектами анионов ИЖ в водно-ацетонитрильном растворе [13]. С увеличением содержания ацетонитрила больший вклад в космотропный эффект вносит бромидная ИЖ, структурируя подвижную фазу, несколько уменьшая при этом гидрофобность системы в целом.

Аномально высокими величинами энтальпий характеризуется сорбат № 5, содержащий в своей структуре две гидрофильные нитрогруппы (исключением является фаза с 50% содержанием воды и [BMIM][Br]). По-видимому, на СПС для этого бензимидазола будут наблюдаться дополнительные специфические взаимодействия нитрогрупп с ароматической структурой сверхшистого полистирола. Это и приводит к увеличению суммарной величины энтальпии процесса перехода нитропроизводного бензимидазола из объемного раствора в фазу СПС.

Сорбат № 4 имеет наибольший объем из всех изучаемых бензимидазолов, но характеризуется достаточно невысоким значением энтальпии. Структура этого сорбата является конформационно подвижной, и эта молекула может определенным образом ориентироваться около поверхности сорбента, что и может привести к некоторому снижению суммарной теплоты сорбции.

Пара-изомер (сорбат № 2) характеризуется более высокими значениями величин энтальпии, по сравнению с орто-изомером (сорбат № 3). Это можно связать с возможностью реализации внутримолекулярной связи между ароматической гидроксильной группой и электронной системой бензольного кольца у орто-изомера (сорбат № 3), что снижает долю специфических взаимодействий этого сорбата с полярным элюентом и усиливает дисперсионные взаимодействия с фазой сорбента.

#### *Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект*

Для обращенно-фазовой ВЭЖХ для сорбатов близкой структуры могут реализовываться компенсационные эффекты, указывающие на идентичность механизмов процесса перехода сорбатов из объемного раствора в фазу сорбента. Однако

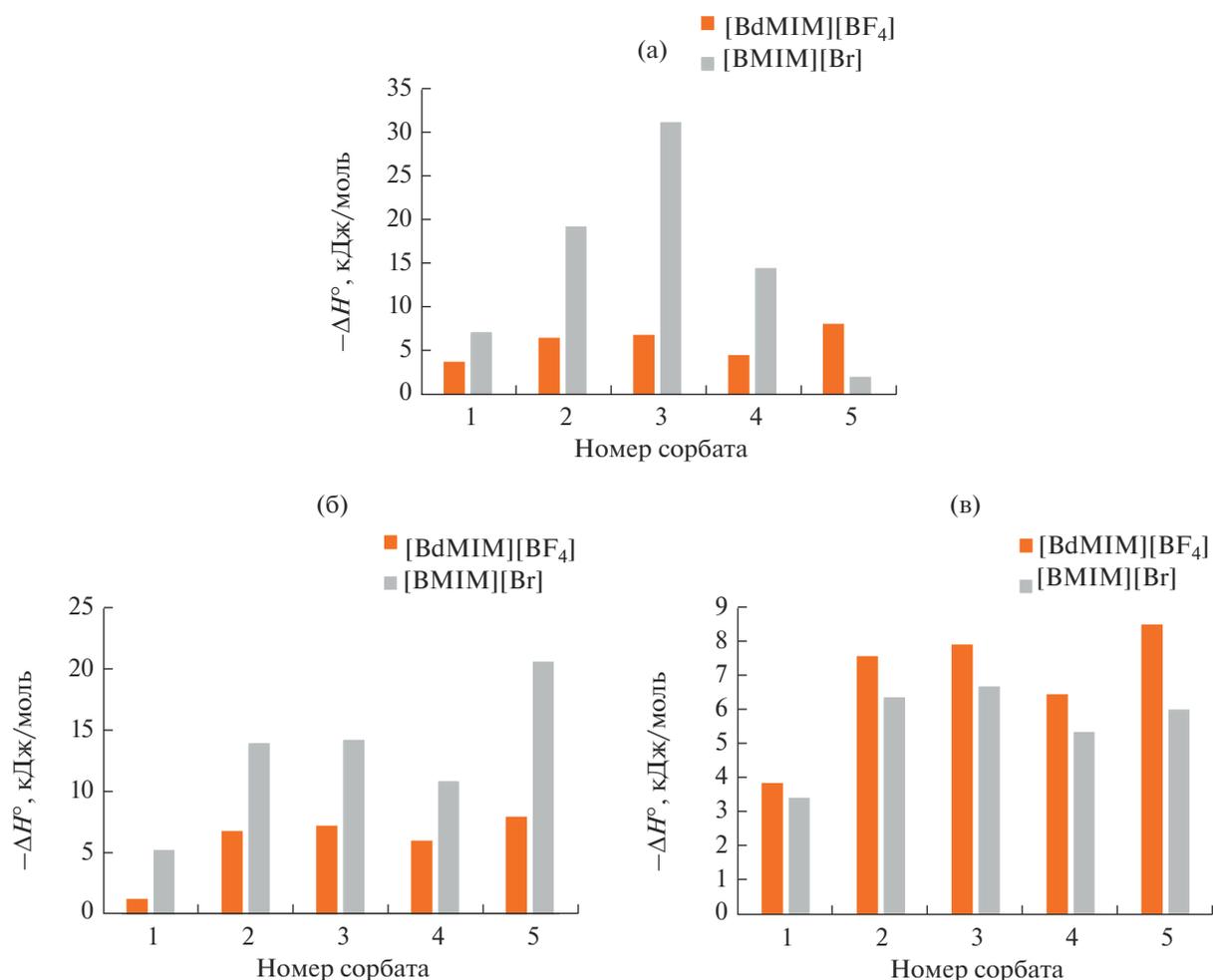


Рис. 4. Сравнительные диаграммы значений энтальпий сорбции для исследуемых соединений в системах  $\text{CH}_3\text{CN}/[\text{BdMIM}][\text{BF}_4]$  и  $\text{CH}_3\text{CN}/[\text{BMIM}][\text{Br}]$  при 50 (а), 60 (б), 70 (в) об. %-ом содержании ацетонитрила.

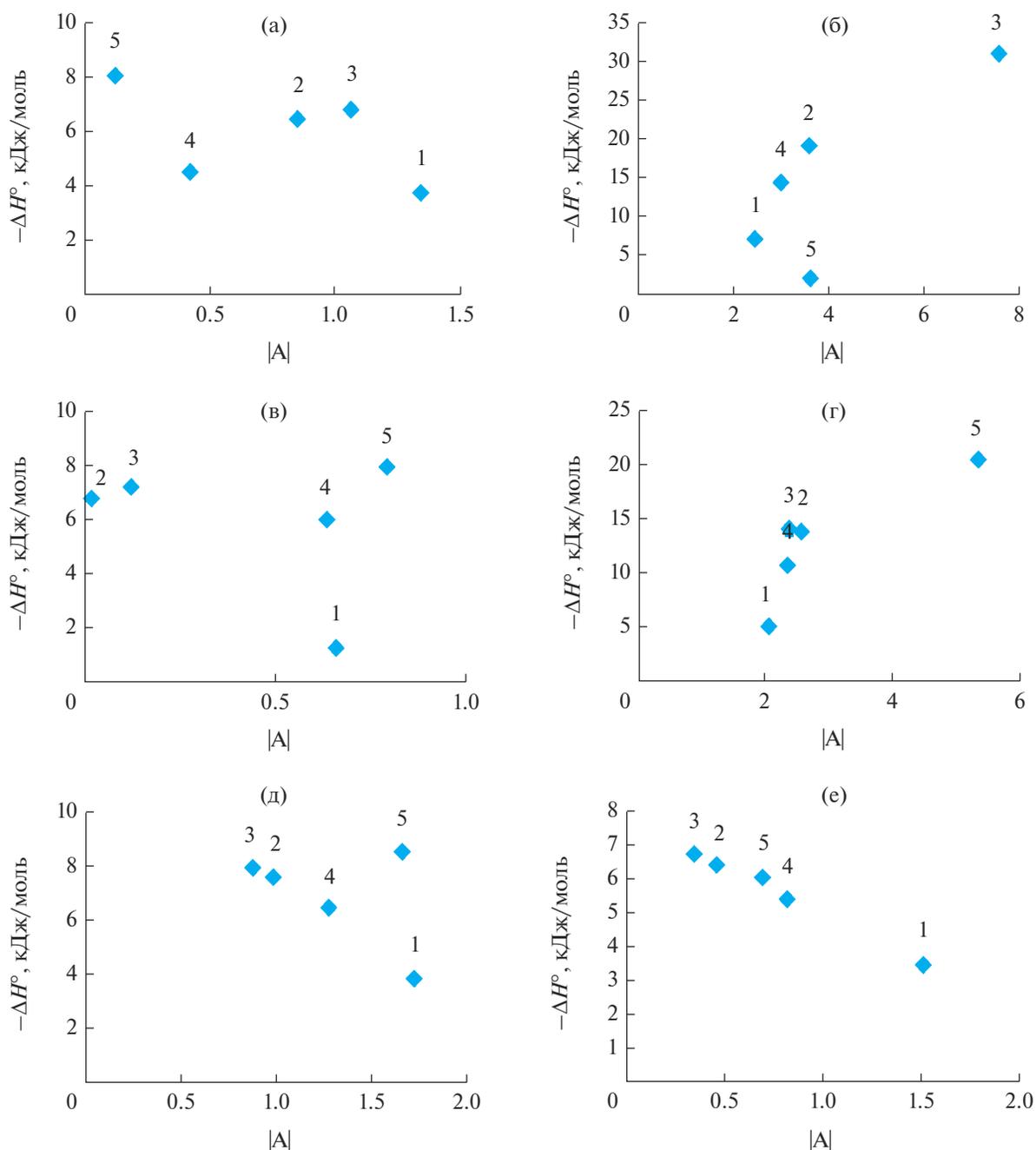
состав и структура раствора, а также природа сорбента будут сильно влиять на этот эффект, и во многих случаях он не наблюдается [9]. На рис. 5 приведены энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости для всех исследуемых сорбционных систем.

Установлено, что на вид компенсационных зависимостей влияет как природа имидазолиевой ИЖ, так и состав водно-ацетонитрильного элюента. В целом с увеличением доли ацетонитрила в элюенте компенсационный эффект начинает проследиваться вне зависимости от природы ИЖ. Это, по-видимому, связано с высокой элюирующей силой элюента с большим содержанием ацетонитрила, и гидрофобный эффект, дифференцирующий процесс сорбции в обращенно-фазовой ВЭЖХ, будет нивелироваться. В системе с бромидной ИЖ проследивается энтальпийно-энтропийная компенсация на фазах с 60 и 70% содержанием ацетонитрила. На фазе с 50% содер-

жанием ацетонитрила обособленно ведет себя нитропроизводное бензимидазола, что, по-видимому, связано с реализацией дополнительных специфических взаимодействий с ароматической сеткой СПС. Системы с тетрафторборатной ИЖ характеризуются менее выраженным компенсационным эффектом. Эффект полностью отсутствует в системах с большим содержанием воды и наблюдается для четырех соединений в системе с 70% содержанием ацетонитрила. Нитропроизводное ведет себя также как и в системе с бромидной ИЖ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены закономерности сорбции некоторых производных бензимидазола методом ОФ ВЭЖХ в системах с имидазолиевыми ионными жидкостями на сверхсшитом полистироле. Показано, что природа имидазолиевой ИЖ не влияет на порядок выхода бензимидазолов, но



**Рис. 5.** Энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости процесса сорбции бензимидазолов на СПС из водно-ацетонитрильных растворов с добавлением [BdMIM][BF<sub>4</sub>] (а, в, д) и [BMIM][Br] (б, г, е) при 50 (а, б), 60 (в, г), 70 (д, е) об. %-ом содержании ацетонитрила.

значительно изменяет их времена удерживания на СПС. Установлено, что природа ИЖ в сочетании с составом водно-ацетонитрильного элюента существенно изменяет величины суммарных стандартных энтальпий процесса перехода бензимидазолов из объемного раствора в фазу СПС. Нитропроизводное бензимидазола проявляет склонность к специфическим взаимодействиям

с ароматическими структурами СПС во всех изучаемых системах с ИЖ. Установлено, что на вид компенсационных зависимостей влияет как природа имидазолиевой ИЖ, так и состав водно-ацетонитрильного элюента.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Министерства образования и науки РФ № FSSS-2020-0016.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Tian M., Bi W., Row K. H. // *Int. J. Mol. Sci.* 2009. V. 10. № 6. P. 2591–2610.
2. Карцова Л.А., Бессонова Е.А., Колобова Е.А. // *Журн. аналитической химии.* 2016. 71. № 2. С. 147–158.
3. Ghandi K. // *Green and sustainable chemistry.* 2014. V. 4. № 1. P. 43349.
4. Ho T.D., Zhang C., Hantao L.W., Anderson J.L. // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 1. P. 262–285.
5. Zhang W., He L., Gu Y., Liu X., Jiang S. // *Analytical letters.* 2003. V. 36. № 4. P. 827–838.
6. Ruiz-Angel M.J., Carda-Broch S., Berthod A. // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1119. №. 1–2. P. 202–208.
7. Wang Q., Chen X., Qiu B., Zhou L., Zhang H., Xie J., Xie J., Wang B. // *J. Separation Science.* 2016. V. 39. № 7. P. 1242–1248.
8. Ядрова А.А., Гриневич О.И., Шафигулин Р.В., Нестерова Н.В., Буланова А.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2020. Т. 20. № 6. С. 674–686.
9. Yadrova A.A., Grinevich O.I., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. // *J. Liq. Chromatogr. Relat.* 2021. V. 44. № 3–4. P. 127–139.
10. Saifutdinov B.R. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. № 6. P. 979–985.
11. Saifutdinov B.R., Gorbunov N.A., Pimerzin A.A. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. №. 6. P. 747–754.
12. Pietrogrande M.C., Benvenuti A., Dondi F. // *Chromatographia.* 2000. V. 51. №. 3. P. 193–198.
13. Zhao H. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2006. V. 81. № 6. P. 877–891.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 543.544

**ОСОБЕННОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
АДСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ЭНАНТИОМОРФНЫХ КРИСТАЛЛОВ  
РЕТГЕРСИТА В УСЛОВИЯХ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**© 2022 г. Ю. Ф. Шарафутдинова<sup>1, \*</sup>, Э. В. Белоногов<sup>1</sup>, В. Ю. Гуськов<sup>1</sup><sup>1</sup>Башкирский государственный университет, ул. З. Валиди, 32, Уфа, 450076 Россия

\*e-mail: ms.shaihitdinova94@gmail.com

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

При разделении энантиомеров на хиральных кристаллах ахиральных веществ, сравнительно высокая энантиоселективность сопровождается низкой эффективностью любых колонок. Поэтому в работе была проведена оценка влияния коэффициентов уравнения ван-Деемтера на уширение пиков энантиомеров камфоры на хиральной неподвижной фазе на основе энантиоморфных кристаллов  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (ретгерсита). Из экспериментальной кривой ван-Деемтера были рассчитаны вклады вихревой, продольной диффузии, а также сопротивления массопереносу в значение приведенной величины, эквивалентной теоретической тарелке ( $h$ ). Показано, что правая ветка кривой для энантиомеров камфоры различается. Установлено, что данное различие вызвано разными значениями сопротивления массопереносу в неподвижной фазе  $C_s$ , вызванное отличием в коэффициентах диффузии в поровом пространстве.

*Ключевые слова:* хиральная хроматография, жидкостная хроматография, ретгерсит,  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, уравнение ван-Деемтера

DOI: 10.31857/S0044185622060171

**ВВЕДЕНИЕ**

Проблема разделения рацемических смесей на сегодняшний день остается актуальной. Одним из методов разделения оптически активных веществ является хиральная хроматография. Ранее было предложено использовать в качестве неподвижных фаз энантиоморфные кристаллы ряда ахиральных веществ, таких как цитозин, гиппуровая кислота, ретгерсит и др. [1–3]. Такие кристаллы, несмотря на отсутствие асимметрического атома углерода, обладают поверхностью с супрамолекулярной (надмолекулярной) хиральностью, то есть, зеркально-поворотная ось симметрии отсутствует не у молекулы, но у группы взаимно ориентированных молекул. Из изученных кристаллов, только неорганические кристаллы ретгерсита могут применяться в нормально-фазовой жидкостной хроматографии по причине их нерастворимости в органических растворителях и большей, чем у органических кристаллов, механической прочности. В условиях жидкостной хроматографии на кристаллах  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O были получены разделения энантиомеров пентанола-2 [3]. Было показано, что хиральное распознавание ретгерсита обусловлено различием в изотермах адсорбции энантиомеров [2]. Однако

оставалось неизвестным, отличается ли при этом их кинетика адсорбции. Одним из методов оценки закономерностей массопереноса при хроматографическом разделении является анализ кривой ван-Деемтера. Оценка индивидуальных вкладов составляющих уравнения ван-Деемтера в величину, эквивалентную теоретической тарелке ( $H$ , мм) может быть легко проведена с использованием современных программ [4–6]. При этом обычно предполагается, что коэффициенты  $A$  и  $B$  в уравнении ван-Деемтера для разных энантиомеров должны быть одинаковы, а коэффициент  $C$ , включающий в себя вклад сопротивления массопереносу в подвижной и неподвижной фазах, может быть различным [7]. Поэтому, представляет интерес выяснить, различаются ли кривые ван-Деемтера для энантиомеров на кристаллах ретгерсита, и если различие наблюдается, то оценить, какие процессы вносят вклад в это различие.

**ТЕОРИЯ**

Зависимость  $H$  от различных факторов выражается уравнением ван-Деемтера:

$$H = A + B/u + (C_s + C_m)u, \quad (1)$$

$$h = a + \frac{b}{v} + (c_s + c_m)v, \quad (2)$$

где  $u$  – линейная скорость подвижной фазы,  $A$  – вихревая диффузия,  $B$  – продольная диффузия,  $C$  представляет собой сопротивление массопереносу в неподвижной фазе ( $C_s$ ) или в подвижной фазе ( $C_m$ ). Уравнение (2) представляет собой безразмерную форму уравнения (1) за счет использования приведенных ВЭТТ ( $h$ ) и приведенных скоростей ( $v$ ), где  $h = H/d_p$  и  $v = ud_p/D_m$ , где  $d_p$  – размер частиц,  $D_m$  – коэффициент молекулярной диффузии аналита [8].

Уравнение (2) можно также записать более явным образом, используя выражение, обычно обозначаемое как общая модель высоты эквивалентной теоретической тарелки, которая была впервые введена Лапидусом и Амундсоном [9] и далее использована во многих работах [10–12]. Данная модель может быть выражена следующим образом [13]:

$$h = h_a + \frac{2\gamma_{eff}(1+k'')}{v_i} + 2 \frac{k''^2}{(1+k'')^2} \frac{v_i}{\alpha Sh_m} \frac{1}{1-\epsilon} + 2 \frac{k''^2}{(1+k'')^2} \frac{v_i}{\alpha Sh_{part}} \frac{D_m}{D_{pz}}, \quad (3)$$

где  $v_i$  – приведенная скорость,  $h_a$  – вклад в расширение полосы, обусловленный неоднородностью слоя,  $\gamma_{eff}$  – эффективная продольная диффузия,  $Sh_m$  и  $Sh_{part}$ , соответственно, коэффициенты массопереноса подвижной зоны и зоны частиц (также известные как числа Шервуда). Кроме того,  $\alpha$  – коэффициент формы частиц,  $\epsilon$  – внешняя пористость колонки,  $D_{pz}$  – коэффициент диффузии в поровом пространстве и  $k''$  – коэффициент удерживания хроматографической зоны.

В упрощенной форме уравнение (3) также может быть записано аналогично уравнению (2) [8]:

$$h = h_a + h_b + h_{cm} + h_{cs}. \quad (4)$$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве адсорбента использовались кристаллы  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, полученные из семиводного сульфата никеля (98%, Кыштымский медеэлектролитный завод, Кыштым, Россия, CAS 10101-98-1). Для приготовления растворов NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O использовалась высокоочищенная вода с проводимостью 10 мкс/м, полученная на деионизаторе воды ДВ-10UV (Цветхром, Дзержинск, Россия).

Хиральные кристаллы  $\alpha$ -NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O были получены по ранее использованной методике [2]: насыщенный раствор семиводного сульфата никеля термостатировался при 40°C при интенсив-

ном размешивании с добавлением стеклянных шариков до полного испарения воды, далее кристаллы отфильтровывались, высушивались в эксикаторе. Затем хиральные кристаллы наносили на поверхность силикагеля (Chemapol, Praha, Czech Republic, размер частиц 5–40 мкм), масса кристаллов составляла 10% от массы силикагеля. Применяемые подходы приводили к реализации процесса созревания Виедмы и образованию го-мохиральных кристаллов [14].

Полученным сорбентом наполнялась стальная колонка длиной 25 см и внутренним диаметром 4.6 мм. Для заполнения использовалась суспензия модифицированного адсорбента в октанол-1, через колонку элюировался *n*-гептан со скоростью потока 10 мл/мин. Процедура повторялась до плотного заполнения всей колонки.

Исследование проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в нормально-фазовом режиме (нф-ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1100 (Agilent Technologies, USA) с детектором на диодной матрице. В качестве элюента был выбран *n*-гептан (>99.5%, Экос-1, Москва, Россия, CAS 142-82-5). Перед использованием *n*-гептан очищался согласно общепринятым методикам [15]. В качестве тест-сорбата использовались *D*-камфора (97%, Acros Organics, New Jersey, USA, CAS 464-49-3) и *L*-камфора (97%, Acros Organics, New Jersey, USA, CAS 464-48-2). Анализ проводился при длине волны 220 нм. Ввод пробы с концентрацией 10 мг/мл осуществлялся при помощи полуавтоматического инжектора. Объем петли составлял 20 мкл. Скорость элюирования составляла от 0.15 до 1.10 мл/мин.

Из полученных хроматограмм было рассчитано число теоретических тарелок и значения  $H$  для *L*- и *D*-камфоры. Аппроксимация экспериментальной кривой проводилась в программе Origin. Индивидуальные коэффициенты уравнения ван-Деемтера рассчитывались с использованием уравнения (3). Графики строились с использованием программы SigmaPlot.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые ван-Деемтера для энантиомеров камфоры представлены на рис. 1. Из графика видно, что левые ветки кривых, характеризующие вклад продольной диффузии, совпадают, а правые ветки кривых, показывающие вклад сопротивления массопереносу как в подвижной, так и в неподвижной фазе – различаются. Тангенсы угла наклона правой ветки кривых ван-Деемтера составляли для *L*-камфоры  $0.29 \pm 0.01$ , а для *D*-камфоры  $0.319 \pm 0.009$ . Это говорит о том, что при разделении *D*- и *L*-камфоры на кристаллах ретгерсита, нанесенных на силикагель, сопротивление массопереносу энантиомеров различается. При этом

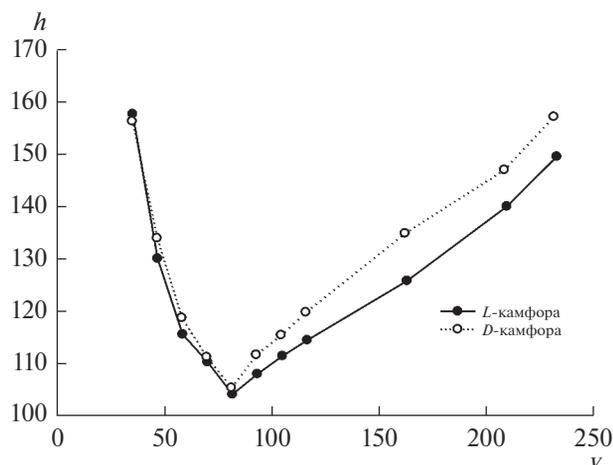


Рис. 1. Кривые ван-Деемтера для энантиомеров камфоры на изучаемом адсорбенте.

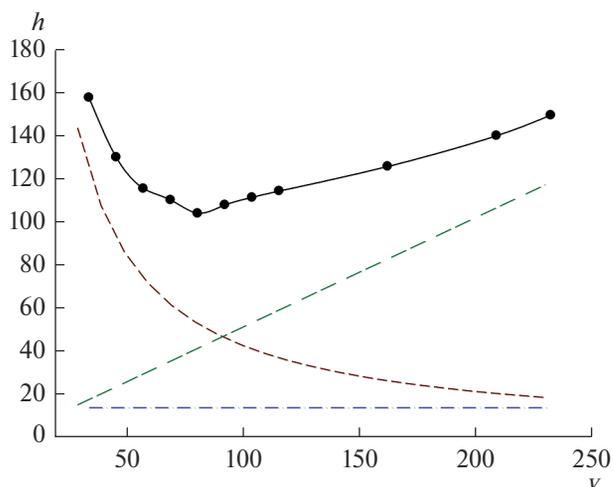


Рис. 2. Вклады различных факторов в кривую ван-Деемтера для *L*-камфоры.

правее минимума на кривой сопротивление массопереносу вносит заметно больший вклад в размывание пиков, чем вихревая диффузия (на примере *L*-камфоры, рис. 2). Поскольку коэффициент  $C$  представляет собой сумму сопротивления массопереносу в различных зонах колонки, то представляет интерес выяснить, какая из составляющих вносит вклад в различие массопереносу.

Приведенные линейные скорости  $v$ , приведенная высота эквивалентная теоретической тарелке  $h$ , вклады в  $h$  продольной диффузии ( $h_b$ ), сопротивления массопереносу в подвижной фазе ( $h_{C_m}$ ) и сопротивления массопереносу в неподвижной фазе ( $h_{C_s}$ ) представлены в табл. 1–2. По расчи-

таным данным были построены зависимости составляющих кривой ван-Деемтера от приведенной линейной скорости подвижной фазы (рис. 3–5). Из рис. 3 видно, что вклады продольной диффузии в  $h$  совпадают. Вклады сопротивления массопереносу в подвижной фазе также идентичны для двух энантиомеров (рис. 4). Это объясняется тем, что подвижная фаза ахиральна и диффузия молекул энантиомеров камфоры в подвижной фазе одинакова.

В то же время, вклады сопротивления массопереносу в неподвижной фазе отличаются (рис. 5). Данное отличие обусловлено различием в коэффициентах диффузии в поровом пространстве. Так, коэффициент диффузии в поровом простран-

Таблица 1. Экспериментально рассчитанные значения вкладов различных параметров кривой ван-Деемтера (продольной диффузии  $h_b$ , сопротивления массопереносу в подвижной фазе  $h_{C_m}$ , а также сопротивления массопереносу в неподвижной фазе  $h_{C_s}$ ) при различных приведенных скоростях  $v$  для *L*-камфоры при  $\lambda = 220$  нм

Приведенная скорость ( $v$ )	Приведенная ВЭТТ ( $h$ )	Продольная диффузия ( $h_b$ ) $\times 10^2$	Сопротивление массопереносу в ПФ ( $h_{C_m}$ ) $\times 10$	Сопротивление массопереносу в НФ ( $h_{C_s}$ ) $\times 10$
34.6	156.3	23.3	4.9	1.0
46.2	133.9	17.5	6.2	1.3
57.7	118.7	14.0	7.4	1.6
69.3	111.2	11.6	8.6	1.9
80.8	105.3	10.0	9.7	2.3
92.4	111.6	8.7	10.8	2.6
103.9	115.4	7.8	11.8	2.9
115.5	119.7	7.0	12.9	3.2
161.7	134.8	5.0	16.8	4.5
207.9	147.0	3.9	20.5	5.8
231.0	157.1	3.5	22.3	6.5

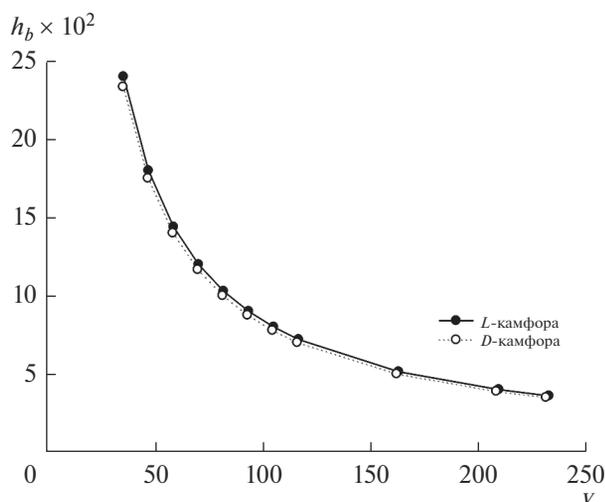
**Таблица 2.** Экспериментально рассчитанные значения вкладов различных параметров кривой ван-Деемтера (продольной диффузии  $h_b$ , сопротивления массопереносу в подвижной фазе  $h_{C_m}$ , а также сопротивления массопереносу в неподвижной фазе  $h_{C_s}$ ) при различных приведенных скоростях  $v$  для  $D$ -камфоры при  $\lambda = 220$  нм

Приведенная скорость ( $v$ )	Приведенная ВЭТТ ( $h$ )	Продольная диффузия ( $h_b$ ) $\times 10^2$	Сопротивление массопереносу в ПФ ( $h_{C_m}$ ) $\times 10$	Сопротивление массопереносу в НФ ( $h_{C_s}$ ) $\times 10$
34.9	157.6	23.9	5.1	8.6
46.5	130.0	17.9	6.4	11.5
58.1	115.5	14.4	7.6	14.4
69.7	110.2	12.0	8.8	17.3
81.3	104.0	10.3	10.0	20.2
92.9	107.9	9.0	11.1	23.0
104.6	111.4	8.0	12.1	25.9
116.2	114.4	7.2	13.2	28.8
162.6	125.8	5.1	17.2	40.3
209.1	140.0	4.0	21.0	51.8
232.3	149.5	3.6	22.9	57.6

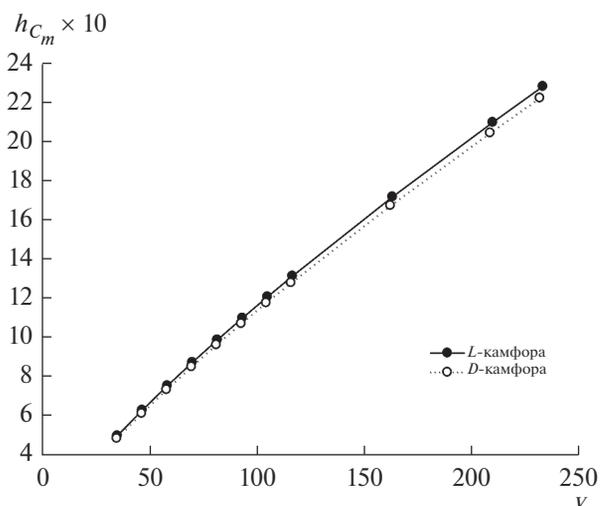
стве  $D_{pz}$  для  $L$ -камфоры оказался равен  $5.4 \times 10^{-9}$ , а для  $D$ -камфоры  $D_{pz}$  составил  $4.9 \times 10^{-9}$ . В то же время коэффициенты диффузии  $Sh_{part}$ , характеризующие диффузию на поверхности частицы, одинаковы ( $Sh_{part}$  ( $L$ -камфоры) = 10 и  $Sh_{part}$  ( $D$ -камфоры) = 10).

Полученные данные свидетельствуют о том, что причиной различия правых веток кривых ван-Деемтера для энантиомеров камфоры является отличие скорости массопереноса энантиомеров в поровом пространстве. При нанесении шестиводного сульфата никеля из суспензии на частицы силикагеля, микрокристаллы ретгерсита способны образовываться в крупных транспорт-

ных макропорах. Вероятно, именно в поровом пространстве силикагеля, частично заполненном ретгерситом, и происходит хиральное распознавание. Скорее всего, различие коэффициентов диффузии энантиомеров камфоры является следствием разных скоростей адсорбции и/или десорбции камфоры на ретгерсита. Механизм хирального супрамолекулярного распознавания сопровождается образованием упорядоченного слоя адсорбированных энантиомеров на поверхности кристаллов [1]. При этом, скорость образования и разрушения адсорбционного слоя может различаться. Вероятно, различие в  $D_{pz}$  обусловлено тем, что один из энантиомеров либо слишком



**Рис. 3.** Вклад продольной диффузии в  $h$ .



**Рис. 4.** Вклад сопротивления массопереносу в подвижной фазе в  $h$ .

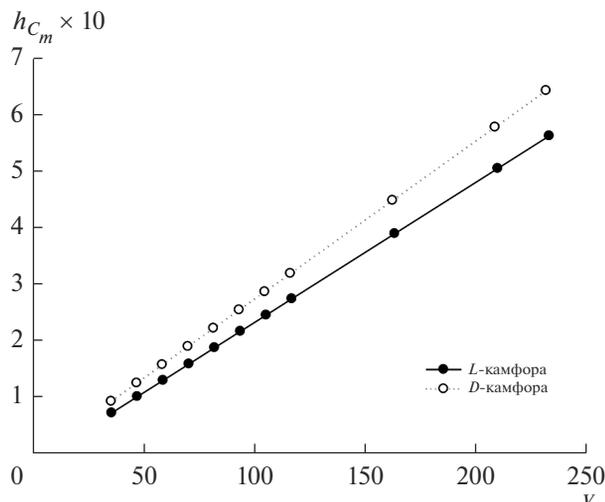


Рис. 5. Вклад сопротивления массопереносу в неподвижной фазе в  $h$ .

медленно образует адсорбционный слой, либо слишком быстро десорбируется из слоя в объём элюента.

Из рис. 5 следует, что с повышением линейной скорости различие в  $h_{C_m}$  между энантиомерами возрастает. Это также является следствием того, что различие в  $h_{C_s}$  обусловлено разной скоростью массопереноса в поровом пространстве. Таким образом, различие в диффузии в поровом пространстве является определяющим фактором в различии правых веток кривых ван-Деемтера. Его эффект проявляется в  $h_{C_s}$  члене, через значение для  $D_{pz}$ , которое относится к диффузии в поровом пространстве.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была получена в условиях созревания Виедмы хиральная неподвижная фаза на основе энантиоморфных кристаллов ретгерсита. Анализ кривой ван-Деемтера для энантиомеров камфоры показал, что тангенсы угла наклона правой ветки кривой статистически значимо различают-

ся. Это обусловлено отличием в коэффициентах диффузии в поровом пространстве. Результаты работы показывают, что при адсорбции энантиомеров на супрамолекулярно хиральной поверхности энантиоморфных кристаллов в условиях жидкостной хроматографии наблюдаются различия не только в термодинамических параметрах, но и в коэффициентах диффузии. Полученные данные обуславливают необходимость дальнейшего изучения особенностей кинетики адсорбции энантиомеров на поверхностях с супрамолекулярной хиральностью.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10079).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gus'kov V.Yu., Shayakhmetova R.Kh., Allayarova D.A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 11968
2. Gus'kov V.Yu., Allayarova D.A., Garipova G.Z. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 17769.
3. Шарафутдинова Ю.Ф., Ганиева А.Ш., Гуськов В.Ю. // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 9. С. 1–6.
4. Geibel C., Dittrich K., Woiwode U. et al. // J. Chromatography A. 2019. V. 1603. P. 130–140.
5. Schmitt K., Woiwode U., Kohout M. et al. // J. Chromatography A. 2018. V. 1569. P. 149–159.
6. Klimova Y.A., Asnin L.D. // J. Chromatography A. 2021. V. 1635. P. 461771.
7. van Deemter J.J., Zuiderweg F.J., Klinkenberg A. // Chem. Eng. Sci. 1956. V. 5. P. 271–289.
8. Andrés A., Broeckhoven K., Desmet G. // Analytica Chimica Acta. 2015. V. 894. P. 20–34.
9. Lapidus L., Amundson N.R. // J. Phys. Chem. 1952. V. 56. P. 984–988.
10. Horváth C., Lin H.-J. // J. Chromatogr. A. 1976. V. 126. P. 401–420.
11. Felinger A. // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1126. P. 120–128.
12. Kučera E. // J. Chromatogr. A. 1965. V. 19. P. 237–248.
13. Desmet G., Broeckhoven K. // Anal. Chem. 2008. V. 80. P. 8076–8088.
14. Viedma C. // Physical Review Letters. 2005. V. 94. № 6. P. 065504.
15. Рудаков О.Б., Селеменев В.Ф. Физико-химические системы сорбат–сорбент–элюент в жидкостной хроматографии. Воронеж: РИЦ ВГУ, 2003. С. 242.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 541.183+543.544

**ВОЗМОЖНОСТИ ХРОМАТОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИИ  
АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ  
СТРУКТУР И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**© 2022 г. Б. Р. Сайфутдинов<sup>1, 2, \*, \*\*</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Ленинские горы, 1, строение 3, Москва, 119991 Россия<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: bulatrsaifutdinov@gmail.com

\*\*e-mail: saif\_br@phychе.ac.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В связи с быстро расширяющимся применением металлоорганических каркасных структур (Metal-Organic Frameworks, MOFs) в разделении трудно-разделяемых смесей соединений, очистке веществ, твердофазной экстракции, гетерогенном катализе, адресной доставке лекарств и других областях важно иметь представление об адсорбционных свойствах этих материалов. В данной статье продемонстрированы возможности хроматографического метода при изучении адсорбционных свойств некоторых MOF и композитов на их основе. Показано, что неаналитическое применение хроматографии позволяет установить детали адсорбционного процесса с участием MOF, не доступные исследованию другими методами, а именно оценить доступность порового пространства MOF, в том числе микропор, и проницаемость каркаса для молекул-адсорбатов. Помимо этого, хроматография дает возможность оценить энергетику взаимодействия и степень локализации молекул-адсорбатов в порах металлоорганического каркаса. Определяемые хроматографическим методом особенности адсорбции материалами на основе MOF проливают свет на возможные механизмы адсорбционного связывания органических молекул в порах металлоорганических каркасов, что позволяет улучшить их эксплуатационные характеристики за счет регулирования структуры MOF-структур и состава композитов на их основе.

*Ключевые слова:* хроматография, металлоорганические каркасные структуры (MOFs), композиты, адсорбция, адсорбенты

DOI: 10.31857/S004418562206016X

**ВВЕДЕНИЕ**

Металлоорганические каркасные структуры (Metal-Organic Frameworks, MOFs) — крупнейший класс гибридных нанопористых материалов [1]. Их трехмерная сетка построена из ионов металлов или небольших металлокластеров, выступающих в роли неорганических строительных блоков, которые связаны координационными связями с полидентатными органическими молекулами-линкерами (лигандами). Матрицы MOF обладают высокой степенью кристалличности, большими значениями удельной поверхности и объема пор, открытой пористой структурой, что позволяет использовать их в адсорбции [2, 3], разделении [4–6] и катализе [7]. Возможность варьирования химии поверхности MOF за счет изменения природы металла и органического линкера

позволяет гибко регулировать адсорбционную селективность этих материалов. Однако, сами MOF характеризуются невысокой гидролитической стабильностью, как правило, неправильной формой частиц и неомогенным распределением кристаллитов по размерам, что затрудняет их практическое применение. Как оказалось, эти недостатки могут быть преодолены за счет создания композиционных материалов на основе MOF и мезопористых носителей [8, 9]. Поэтому понимание возможных механизмов адсорбции на MOF и на композитах на их основе важно для целенаправленного синтеза новых MOF-содержащих композитов, а также для регулирования и оптимизации процессов адсорбции, разделения и катализа с использованием MOF [10].

На сегодняшний день опубликовано большое количество работ, посвященных созданию и при-

менению композитов на основе MOF и полимерных или неорганических носителей. Авторы сообщают о высокой селективности и приемлемой эффективности разделения на полученных материалах MOF@SiO<sub>2</sub> типа “ядро–оболочка” [9] и, в частности, на композите UiO-66@SiO<sub>2</sub> [8]. В работе [11] проведено разделение смесей бензол–циклогексан и циклогексан–циклогексен с использованием композиционного адсорбента HKUST-1@SiO<sub>2</sub>. Применение композитов на основе других медьсодержащих MOF позволило авторам [12] разделить пиридин и дипиридин за счет эксклюзионного эффекта, а также установить роль полярных эффектов при адсорбции на полученных материалах. Отметим, что в цитируемой статье все разделения методом жидкостной хроматографии выполнены при фиксированном значении объемного расхода подвижной фазы. Таким образом, в этой работе не исследовалась зависимость хроматографического удерживания от скорости течения элюента через пористый слой композита. Соответственно, не ясно, достигается ли в изученных системах адсорбционное равновесие, или разделение осуществляется в неравновесных условиях. Более того, следует подчеркнуть, что в большинстве цитируемых работ авторов интересовал лишь сам факт разделения. Вероятно, поэтому возможные механизмы адсорбционного связывания молекул-адсорбатов с активными центрами в структуре металлоорганических каркасов остаются без особого внимания.

В то же время хроматография, как известно, является мощным методом исследования адсорбционных процессов, протекающих на границах раздела “твердое тело–газ” и “твердое тело–раствор” [13–15]. Именно хроматографическим методом изучены особенности адсорбции широкого ряда веществ на силикагелях, химически модифицированных кремнеземах, углеродных материалах, сверхсшитых полистиролах и других пористых полимерах. Причем в ряде случаев хроматография позволяет изучить те детали адсорбционного процесса в динамических условиях эксперимента, которые не доступны исследованию другими методами, включая прямые, особенно при малых степенях заполнения поверхности адсорбента [16].

Так, ранее нами хроматографическим методом исследованы адсорбционные свойства гидрофобного пористого полимерного алюминий-терефталата MIL-53(Al) [17, 18] и другого, медьсодержащего MOF с открытыми металлическими центрами – HKUST-1 [19] и его композитов на основе бипористого силиката BPS [20]. В случае каркаса MIL-53(Al) мы наблюдали проявление эффекта “дыхания” структуры, которое наряду с  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействием молекул-адсорбатов со стенками пор (линкерами) определяет селективность адсорбции гетероциклов с разным числом

ароматических колец из жидкой фазы [17]. Помимо этого, установлено, что адсорбции из растворов на MIL-53(Al) свойствен эндотермический характер, и, соответственно, процесс протекает за счет увеличения вариантности системы [18]. В то же время авторы [21], изучая адсорбцию летучих органических соединений из газовой фазы на MIL-53(Al), пришли к выводу, что адсорбционное связывание исследованных ими адсорбатов в порах каркаса обусловлено неспецифическим межмолекулярным взаимодействием.

В случае адсорбции на чистом каркасе HKUST-1 установлено, что селективность адсорбции из жидкой фазы обусловлена как межмолекулярным взаимодействием молекул-адсорбатов с открытыми металлическими центрами и органическими линкерами, так и эксклюзионными эффектами [19]. Кроме того, найдено непостоянство фактора удерживания бензола на чистом каркасе HKUST-1 при изменении объемного расхода подвижной фазы. Этот факт свидетельствует о недостижении равновесия при адсорбции на данном металлоорганическом каркасе, вероятно, из-за затрудненной диффузии молекул-адсорбатов в его микропоры. В связи с этим применение в динамической адсорбции MOF-содержащих композитов на основе неорганических или полимерных носителей, имеющих в своей структуре транспортные мезопоры, открывает возможности улучшения поверхностных свойств конечных материалов за счет синергетического эффекта, заключающегося в совместном действии в адсорбционном процессе пористых структур обоих компонентов композита. Действительно, хроматографическое исследование композитов HKUST-1@BPS показало, что адсорбционное равновесие на них достигается даже при средних значениях объемного расхода подвижной фазы [20].

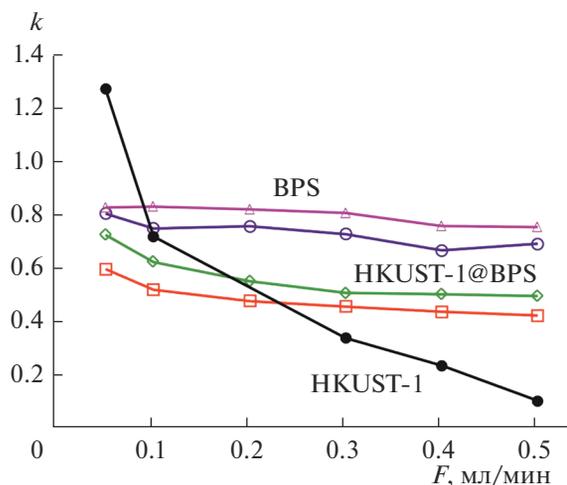
Цель данной работы – показать возможности хроматографического метода в исследовании адсорбционных свойств металлоорганических каркасных структур и композитов на их основе. Обсуждение основных результатов основано на установленных ранее нами с коллегами закономерностях жидкофазной адсорбции бензола на композитах HKUST-1@BPS и соответствующих образцах сравнения – металлоорганическом каркасе HKUST-1 и бипористом силикате BPS, которые были предварительно физико-химически охарактеризованы [19, 20]. Особый акцент сделан на синергетическом эффекте, возникающем за счет совместной работы обоих компонентов композитов в условиях адсорбции. Отдельное внимание уделено обсуждению доступности микропор MOF для молекул-адсорбатов и роли транспортных мезопор BPS в протекании адсорбционного процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы, оборудование, методика синтеза и условия эксперимента подробно описаны в статьях [19, 20]. Непосредственно в хроматографическом эксперименте измеряли величину времени удерживания бензола на колонках с композиционными материалами НКУСТ-1@BPS, которую пересчитывали в фактор удерживания  $k$  [13]. Величина  $k$  непосредственно связана с константой распределения  $K_c$  между объемной жидкой фазой и адсорбированной поверхностной фазой [22]. Это позволяло определять из зависимостей  $K_c$  от температуры колонки  $T_c$  в координатах уравнения Вант-Гоффа термодинамические характеристики адсорбции – изменение энтальпии ( $\Delta_a H^\circ$ ), энтропии ( $\Delta_a S^\circ$ ), а по уравнению Гиббса–Гельмгольца – изменение энергии Гиббса ( $\Delta_a G^\circ$ ) при адсорбции бензола из растворов  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>– $i$ -PrOH разного состава на композитах НКУСТ-1@BPS [19, 20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости фактора удерживания  $k$  бензола от объемного расхода подвижной фазы  $F$  на колонках, заполненных чистой медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой (Metal-Organic Framework, MOF) НКУСТ-1, немодифицированным бипористым силикатом BPS и их композитами разного состава. Элюирование осуществлялось в режиме высокоэффективной жидкостной хроматографии растворителями  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>– $i$ -PrOH. При динамической адсорбции на мезопористых материалах в хроматографических условиях величина фактора удерживания не должна зависеть от объемного расхода подвижной фазы, так как нет диффузионных затруднений, препятствующих проникновению молекул-адсорбатов в поры и их последующей адсорбции. В этом случае статическая и динамические изотермы адсорбции практически совпадают [23]. При динамической адсорбции на микропористых материалах, к которым относятся и MOF, при быстром течении элюента сквозь пористый слой молекулы адсорбатов не успевают диффундировать в микропоры, из-за чего не устанавливается адсорбционное равновесие. Хроматографически это выражается в том, что величина фактора удерживания при адсорбции на микропористых материалах должна зависеть от объемного расхода подвижной фазы. Соответственно, изотерма адсорбции, измеренная динамическим методом (хроматография), не совпадает со статически определенной изотермой [23]. При одних и тех же равновесных концентрациях адсорбата в объемной жидкой фазе величины адсорбции на динамически измеренной изо-

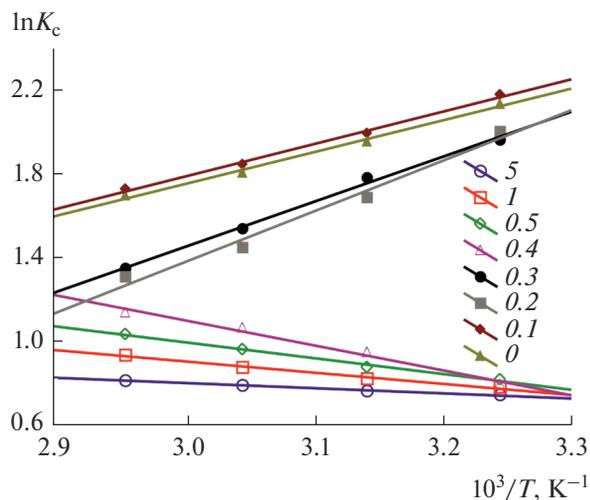


**Рис. 1.** Зависимости фактора удерживания  $k$  бензола от объемного расхода подвижной фазы  $F$  на колонках, заполненных чистой медьсодержащей металлоорганической каркасной структурой (Metal-Organic Framework, MOF) НКУСТ-1, немодифицированным бипористым силикатом BPS и их композитами разного состава. Возможность достижения адсорбционного равновесия за счет варьирования расхода подвижной фазы при адсорбции бензола композитами НКУСТ-1@BPS, чистым НКУСТ-1 и немодифицированным бипористым силикатом BPS.

терме адсорбции меньше, чем на соответствующей статически определенной изотерме.

Из рис. 1 видно, что при адсорбции бензола на чистом каркасе НКУСТ-1 адсорбционное равновесие не достигается ни в области средних значений объемного расхода подвижной фазы (300–500 мкл/мин), ни даже при медленном течении растворителя сквозь пористый слой (50–100 мкл/мин). Это связано с тем, что в структуре НКУСТ-1, в основном, содержатся микропоры, в то время как мезопоры присутствуют, но в малом объеме [20]. Следовательно, массообмен при течении раствора через пористый слой чистого НКУСТ-1 затруднен, из-за чего адсорбция и десорбция молекул-адсорбатов в микропорах MOF замедлены. В результате в хроматографических условиях адсорбционное равновесие в рассматриваемом случае не успевает установиться.

Улучшению массообмена в пористой структуре при течении элюента через колонку способствует развитая система транспортных мезопор в применяемых в качестве адсорбентов пористых материалах. Как видно из рис. 1, при использовании немодифицированного бипористого силиката BPS в качестве неподвижной фазы для хроматографической колонки величина фактора удерживания бензола практически не зависит от объемного расхода подвижной фазы. Наблюдаемое поведение материала BPS становится понятным, если принять во внимание развитую систе-



**Рис. 2.** Зависимости константы распределения при адсорбции бензола из растворов  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$  с разным об. % спирта на композите НКУСТ-1@BPS от температуры в координатах уравнения Вант-Гоффа.

му мезопор в его структуре и полное отсутствие микропор [20].

Для исследованных композитов НКУСТ-1@BPS характерны зависимости  $k$  от  $F$ , свойственные материалу BPS (рис. 1). На наш взгляд, это означает, что за счет совместной работы в структуре композитов НКУСТ-1@BPS микропор каркаса НКУСТ-1 и транспортных мезопор силиката BPS преодолеваются ограничения, связанные с замедленной адсорбцией и десорбцией молекул-адсорбатов в адсорбционные центры MOF. В результате хроматография на НКУСТ-1@BPS происходит в условиях, близких к адсорбционно-му равновесию [20].

Таким образом, нами показано, что синергетический эффект, заключающийся в одновременном совместном действии адсорбционных центров в виде микропор металлоорганического каркаса НКУСТ-1 и транспортных мезопор бипористого силиката BPS, позволяет преодолеть диффузионные ограничения, наблюдающиеся при адсорбции на чистом НКУСТ-1. Поэтому при хроматографии на композитах НКУСТ-1@BPS достигается адсорбционное равновесие как при малых, так и средних значениях расхода подвижной фазы. На наш взгляд, данный факт позволяет использовать композиты НКУСТ-1@BPS в динамической адсорбции, в то время как чистый НКУСТ-1, вероятно, пригоден только для решения задач статической адсорбции.

На рис. 2 представлены зависимости логарифма константы распределения бензола от обратной температуры при адсорбции на композите НКУСТ-1@BPS. В зависимости от состава жидкой фазы  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$  адсорбция может как

ослабевать, так и усиливаться с ростом температуры. При этом экзотермический характер, как видно из рис. 2, свойственен адсорбции из чистого  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  и смешанных растворителей с малыми содержаниями  $i\text{-PrOH}$ . Повышенные концентрации полярного компонента в подвижной фазе вызывают переход к эндотермической адсорбции бензола на композитах  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$  (рис. 2). Отметим, что рассматриваемые зависимости хорошо линейризуются в координатах уравнения Вант-Гоффа. В связи с этим представляется возможным рассчитать соответствующие термодинамические характеристики адсорбции.

Рассчитанные термодинамические характеристики адсорбции бензола на одном из исследованных композитов НКУСТ-1@BPS, а также соответствующие величины фактора удерживания приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, удерживание сначала незначительно увеличивается при добавлении  $i\text{-PrOH}$  в подвижную фазу, а впоследствии уменьшается, вероятно, из-за специфической адсорбции спирта на открытых металлических центрах каркаса НКУСТ-1 и их блокировки для молекул-адсорбатов (бензола). Начиная с состава подвижной фазы  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$ , в которой содержание спирта превышает 0.3 об. %, удерживание становится слабым. В целом по характеру изменения  $k$  при одновременном изменении состава элюента рассматриваемые жидкостно-хроматографические системы близки к нормально-фазовому варианту [20].

Драматическое изменение величина  $k$  претерпевает при тех же составах подвижной фазы  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$ , при которых экзотермический характер адсорбции сменяется на эндотермический (табл. 1). Соответственно, при адсорбции бензола из растворов  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ – $i\text{-PrOH}$  с низкой концентрацией полярного компонента локализация молекул-адсорбатов в микропорах НКУСТ-1@BPS довольно сильная, судя по значениям изменения энтропии. Кроме того, адсорбция из этих растворов, судя по значениям изменения энтальпии, энергетически выгодна. Адсорбция из растворов с большим содержанием полярного компонента протекает за счет увеличения вариантности системы, так как в целом процесс энергетически не выгоден, о чем свидетельствуют положительные значения изменения энтальпии (табл. 1). Однако, вне зависимости от состава раствора, из среды которого происходит адсорбция бензола на НКУСТ-1@BPS, величины изменения энергии Гиббса отрицательные, что отражает самопроизвольность процесса. Помимо этого, следует отметить, что зависимости термодинамических характеристик адсорбции от состава подвижной фазы, найденные для композитов НКУСТ-1@BPS, схожи с аналогичной зависимостью для металлоорганического каркаса

**Таблица 1.** Факторы удерживания бензола на колонке с композитом НКУСТ-1@BPS при элюировании подвижными фазами  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>– $i$ -PrOH разного состава и соответствующие термодинамические характеристики адсорбции

Объемный % $i$ -PrOH	$k$	$-\Delta_a H^\circ$ , кДж/моль	$-T_c \Delta_a S^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_a G^\circ$ , кДж/моль
0.0	3.48	12.7	7.6	5.2
0.1	3.64	12.9	7.7	5.3
0.2	2.99	15.9	20.2	4.5
0.3	2.85	13.5	18.0	4.7
0.4	0.57	-10.0	-12.6	2.5
0.5	0.60	-6.3	-8.8	2.3
1	0.56	-4.5	-6.8	2.2
5	0.52	-2.1	-4.2	2.0

НКУСТ-1, а не для силиката BPS. Поэтому, с нашей точки зрения, адсорбция молекул-адсорбатов происходит именно в микропорах MOF, в то время как мезопоры носителя BPS выполняют главным образом транспортную функцию [19, 20].

Таким образом, хроматографический метод наряду с информацией о доступности и проницаемости для молекул-адсорбатов микропор MOF позволяет изучить энергетику адсорбции на композиционных материалах на основе металлоорганических каркасных структур и оценить степень локализации молекул-адсорбатов в микропорах каркаса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что применение хроматографического метода позволяет установить особенности адсорбционного процесса на металлоорганических каркасных структурах и композитах на их основе, не доступные изучению другими методами, в том числе изучить доступность порового пространства этих материалов, в частности микропор, для молекул-адсорбатов, а также исследовать роль мезопор носителя в транспорте адсорбата через пористый слой композита. Сравнительное хроматографическое изучение чистого металлоорганического каркаса НКУСТ-1, немодифицированного бипористого силиката BPS и композитов на их основе различного состава выявило недостижение равновесия при адсорбции на чистом каркасе даже при медленном течении элюента через пористый слой, в то время как использование композитов НКУСТ-1@BPS в роли неподвижных фаз позволяет достичь равновесие уже при средних расходах элюента. Оказалось, что применение чистого металлоорганического каркаса в качестве адсорбента целесообразно при решении задач селективной адсорбции, адсорбционной очистки веществ, экстракции и в других статических методах, тогда как композиты на базе таких структур пригодны

для использования в динамических методах, в том числе при разделении.

Продемонстрировано, что хроматографический метод позволяет раскрыть энергетику адсорбции на металлоорганических каркасных структурах и их композитах. Более того, изучение адсорбции при малых заполнениях порового пространства, доступное хроматографии, дает возможность измерять непосредственно энергию и энтропию межмолекулярного взаимодействия молекулы адсорбата с адсорбционными центрами в металлоорганическом каркасе. Установлено, что в зависимости от состава жидкой фазы, из среды которой происходит адсорбция на металлоорганическом каркасе НКУСТ-1 и их композитов, характер адсорбционного процесса изменяется с экзотермического на эндотермический. Кроме того, происходит одновременное изменение степени локализации молекул-адсорбатов в порах металлоорганического каркаса и вариантности адсорбционной системы в целом. Такое поведение исследованных адсорбционных систем вызвано возможной перестройкой адсорбционного слоя при изменении состава объемной жидкой фазы и соответствующим изменением механизма адсорбции бензола на границе раздела фаз.

Полученные новые знания об адсорбционных свойствах металлоорганических каркасных структур и композитов на их основе позволят регулировать их структуру и свойства за счет оптимизации методики синтеза, а также предсказывать и управлять селективностью и эффективностью процессов с участием этих материалов при решении задач селективной адсорбции, очистки веществ, разделения, хроматографии, катализа и адресной доставки лекарств.

Автор искренне признателен своим коллегам из ИОХ РАН — д. х. н., профессору Л.М. Кустову и д. х. н. В.И. Исаевой за предоставленные образцы металлоорганических каркасных структур.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10206).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // Журн. структур. химии. 2022. Т. 63. № 5. С. 535.
2. Hashemi B., Zohrabi P., Raza N., Kim K.-H. // Trends Anal. Chem. 2017. V. 97. P. 65.
3. Oe N., Hosono N., Uemura T. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 12576.
4. Kotova A.A., Thiebaut D., Vial J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 455. P. 214364.
5. Lannoeue J., Van de Voorde B., Bozbiyik B. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 226. P. 292.
6. Zhao W., Zhang C., Yan Z. et al. // PLoS ONE. 2017. V. 12. № 6. P. e0178513.
7. Isaeva V.I., Chernyshev V.V., Fomkin A.A. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 300. P. 110136.
8. Arrua R.D., Peristy A., Nesterenko P.N. et al. // Analyst. 2017. V. 142. № 3. P. 517.
9. Ehrling S., Kutzscher C., Freund P. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 263. P. 268.
10. Han X., Liu Z., Cao M. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 15. P. 6713.
11. Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A. et al. // RSC Adv. 2016. V. 6. № 67. P. 62501.
12. Qin W., Silvestre M.E., Kirschhofer F. et al. // J. Chromatogr. A 2015. V. 1411. P. 77.
13. Kazakevich Y., LoBrutto R. // HPLC for Pharmaceutical Scientists / Eds. by Kazakevich Y., LoBrutto R. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007. P. 75–138.
14. Белякова Л.Д., Буряк А.К., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 551.
15. Шафигулин Р.В., Константинов А.В., Буланова А.В. и др. // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1729.
16. Martin T., Galarneau A., Di Renzo F. et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 9. P. 1725.
17. Сайфутдинов Б.Р., Исаева В.И., Александров Е.В., Кустов Л.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1039.
18. Сайфутдинов Б.Р., Коннова М.Е., Исаева В.И. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 1. С. 16.
19. Isaeva V.I., Saifutdinov B.R., Chernyshev V.V. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 7. P. 2648.
20. Saifutdinov B.R., Isaeva V.I., Chernyshev V.V. et al. // Polymers. 2022. V. 14. № 11. P. 1373.
21. Парийчук М.Ю., Копытин К.А., Онучак Л.А., Мартина Ю.В. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 619.
22. Сайфутдинов Б.Р. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 528.
23. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 544.723.2:543.544

**СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ “МОНОМЕРНЫХ” И “ПОЛИМЕРНЫХ”  
ОБРАЩЕННЫХ СТАЦИОНАРНЫХ ФАЗ И МЕХАНИЗМЫ  
РАЗДЕЛЕНИЯ КАРОТИНОИДОВ**© 2022 г. В. И. Дейнека<sup>1</sup>\*, Т. Г. Буржинская<sup>1</sup>, Л. А. Дейнека<sup>1</sup><sup>1</sup>ФГАОУ ВО “Белгородский государственный национальный исследовательский университет”,  
Институт фармации, химии и биологии, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 Россия

\*e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Сопоставлены закономерности удерживания каротиноидов в условиях обращенно-фазовой хроматографии на “мономерных” и “полимерных” стационарных фазах. Показано, какие хроматографические свойства характерны для “мономерных” обращенных фаз как следствие специфики строения поверхности сорбентов. Основные из свойств включают распределительный механизм сорбции, причем внедрение каротиноидов внутрь фазы легко осуществимо благодаря большому пространству между привитыми алкильными радикалами. “Полимерные” обращенные фазы отличаются самоассоциацией алкильных радикалов по типу алканов в твердой фазе, что обеспечивает адсорбционный механизм, наиболее предпочтительный для молекул с линейными фрагментами структур. Такой вид удерживания не коррелирует с параметром липофильности (CLogP), но удобен для разделения эфиров ксантофиллов благодаря более высокой специфической селективности по сравнению с “мономерными” обращенными фазами.

*Ключевые слова:* обращенно-фазовая ВЭЖХ, каротиноиды, “мономерные” обращенные фазы, “полимерные” обращенные фазы, строение поверхности

DOI: 10.31857/S0044185622060055

**ВВЕДЕНИЕ**

Каротиноиды являются важнейшими вторичными метаболитами растений, относящимися к терпенам (тетратерпены). Они имеют каркас, построенный конденсацией восьми изопреноидных фрагментов, поэтому являются высоко липофильными соединениями [1]. Они не растворимы в воде, но из-за наличия большого числа сопряженных двойных С=С-связей их растворимость даже в органических растворителях редко превышает несколько г на 1 л [2]. Каротиноиды можно разделить на две группы: каротины — состоящие только из углерода и водорода, и ксантофиллы — соединения, имеющие в своем составе функциональные группы, содержащие атомы кислорода. Как соединениям с высокой биологической активностью, каротиноидам посвящено большое число публикаций (более 650000 источников по данным поисковой системы Google Академия), включающих хроматографические методы анализа. Ксантофиллы могут быть разделены по гидрофильности на силикагеле, что давно используется в методе ТСХ [3]. Но в настоящее время предпочтение отдается обращенно-фазовой ВЭЖХ, в рамках

которой особую популярность приобрели “полимерные” стационарные фазы С30 [4]. За много лет исследований хроматографического поведения каротиноидов в условиях обращенно-фазовой хроматографии установлен ряд закономерностей [5, 6], но работ, которые полностью объясняли и предсказывали селективность разделения каротиноидов нами в доступной нам литературе не обнаружено.

Цель настоящей работы — разработка основанного на строении поверхности “мономерных” и “полимерных” обращенных фаз подхода для объяснения и предсказания особенностей хроматографического поведения каротиноидов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Каротиноиды экстрагировали из растительных материалов, разделяли полупрепаративно методом ТСХ на силикагелевых пластинах Сорбфил, необходимые зоны использовали для реэстракции ацетоном, затем добавляли ацетонитрил и фильтровали через насадочный мембранный по-

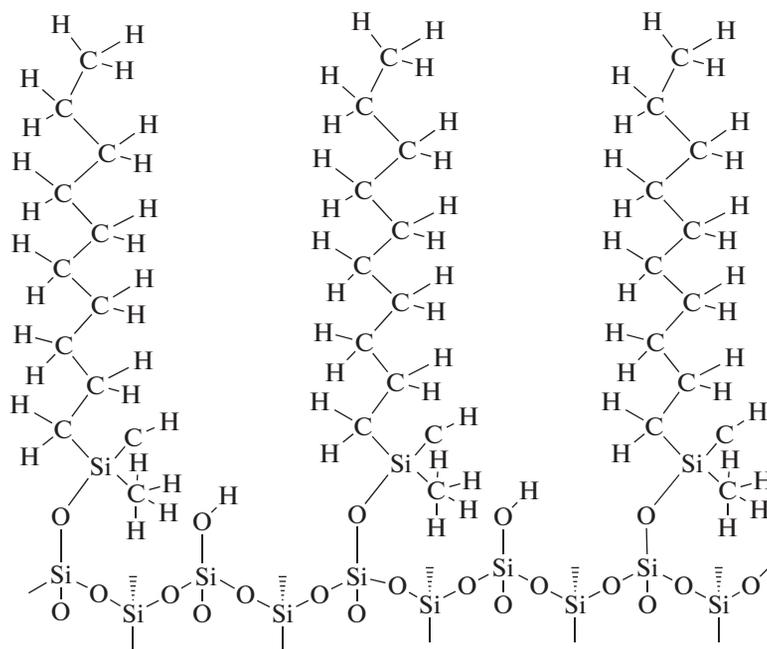


Рис. 1. Структура поверхности «мономерной» обращенной фазы.

ристый фильтр (0.45 мкм) перед хроматографированием.

Разделение каротиноидов методом обращенно-фазовой ВЭЖХ осуществляли на хроматографе Agilent 1260 Infinity с диодно-матричным детектором на колонках: 1) 100 × 4.6 мм Kromasil 100-5-C18; 2) 100 × 4.6 мм Kromasil 100-5-C8; 3) 100 × 4.6 мм Kromasil 100-5-C4; 4) 150 × 4.6 мм Agilent Eclips XDB-C18, 5 мкм; 250 × 4.6 мм YMC C30, 5 мкм. Разделение проводили при температуре 30°C. Хроматограммы регистрировали при длине волны детектора 450 нм, хранили и обрабатывали в программе Agilent ChemStation.

СLogP рассчитывали в программном пакете ChemSketch 12.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Строение и вытекающие из этого свойства «мономерной» обращенной стационарной фазы.** Идеализированный вариант «мономерной» C18 фазы был предложен в работе [7]. Модель основывалась на известных свойствах кристаллов кварца, кристобалита и тридимита, в которых ориентация связанных между собой кремнекислородных тетраэдров чередуется вершинами: —вверх—вниз—вверх—вниз—. Поэтому только на половине поверхностных тетраэдров имеется гидроксильная (силанольная) группа, обращенная от поверхности силикагеля. Это полностью согласуется с правилом Журавлева-Киселева о присутствии на поверхности полностью гидроксильированного силикагеля около 4.8 силанольных групп на 1 нм<sup>2</sup>. Более того, из-за

наличия двух метильных групп в якорной группе при традиционном получении «мономерных» обращенных фаз за счет силилирования поверхности силикагеля алкилдиметилхлорсиланом только половина этих групп в лучшем случае может быть дериватизирована, рис. 1.

В таком случае расстояние между привитыми алкильными радикалами вдвое больше, чем между алканами в твердом состоянии, и между этими радикалами могут уместиться такие же алкильные радикалы сорбатов, или тонкие (т.е. толщиной в один атом углерода) плоские молекулы не слишком большого размера в ширину. При такой модели:

1) объясняется поглощение стационарной фазой большого числа молекул органического модификатора подвижных фаз [8];

2) обеспечивается распределительный механизм удерживания каротиноидов (и других не сильно гидрофильных соединений) предпочтительнее механизма гидрофобного выталкивания молекул сорбата на поверхность сорбента;

3) снижение концентрации органического модификатора в подвижной фазе должно приводить к структурным изменениям в расположении алкильных радикалов, при котором их самосольватация (или ассоциация) станет неизбежной и алкильные группы будут прижаты к поверхности сорбента, что приведет к коллапсу фаз [9];

4) проникновение сорбатов до поверхности силикагелевой основы объясняет влияние оста-

точных силанольных групп на удерживание ксантофиллов;

5) следует учесть, что силикагель имеет аморфную структуру с нарушенным дальним порядком. При этом строгое выстраивание привитых радикалов в один ряд исключено, и, следовательно, для проникновения внутрь молекул сорбата больших размеров в ширину потребуется большее число конформационных изменений в привитых радикалах. Это было предложено для объяснения большего удерживания *цис*-изомеров ликопина по сравнению с *транс*-изомером [10] в условиях обращенно-фазовой хроматографии на “мономерной” стационарной C18-фазе.

В литературе отмечается, что принципиально возможно удерживание в обращенно-фазовой хроматографии по двум механизмам – по абсорбции (т.е. по распределению сорбата между стационарной и подвижной фазами) и по адсорбции (т.е. по гидрофобному выталкиванию сорбата на поверхность стационарной фазы) [11]. Учтем, что при экстракции веществ из водных растворов в несмешивающийся с водой органический растворитель степень извлечения будет тем больше, чем больше объем органического растворителя. В таком случае, мы предлагаем сопоставить удерживание сорбатов на стационарных фазах с различной длиной привитых радикалов, синтезированных на одной и той же марке силикагеля. Так, для колонок одинакового размера стационарных фаз марки Kromasil 100-5C4, 100-5C8 и 100-5C18 в одном и том же составе подвижной фазы (60 об. % ацетона и 40 об. % ацетонитрила) получены времена удерживания  $\beta$ -каротина, равные 2.46, 3.72 и 11.84 мин, соответственно. Это свидетельствует о распределительном механизме удерживания  $\beta$ -каротина, тогда как для хлорогеновой кислоты (5CQA), не способной проникать в глубь привитой фазы из-за гидрофильного радикала хинной кислоты, удерживание на этих же колонках различалось не более, чем на 10%.

Распределительный механизм удерживания на “мономерных” стационарных фазах является основанием для существования корреляций [12] между логарифмом фактора удерживания,  $\lg k(i)$ , и логарифмом распределения между октанолом-1 и водой,  $C\log P$ . Так структура ряда из трех каротинов: ликопин,  $\gamma$ -каротин и  $\beta$ -каротин, – последовательно включает одинаковые структурные изменения; для них наблюдается линейность между указанными выше параметрами (условия определения параметров удерживания: стационарная фаза Agilent Eclips XDB-C18, подвижная фаза 60 об. % ацетона и 40 об. % ацетонитрила), рис. 2. Также линейность найдена для другого набора соединений – ликопина, фитофлуина и фитина (условия определения параметров удерживания: стационарная фаза Kromasil 100-5C18, по-

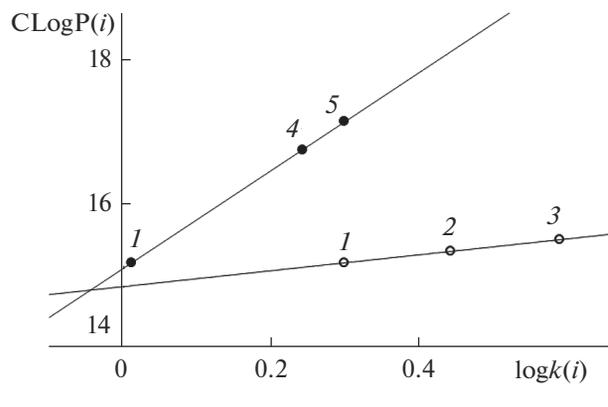


Рис. 2. Корреляция между  $C\log P$  и  $\lg k$  для некоторых каротинов на “мономерной” фазе. Соединения: 1 – ликопин; 2 –  $\gamma$ -каротин; 3 –  $\beta$ -каротин; 4 – фитофлуин; 5 – фитин.

движная фаза 60 об. % этилацетата и 40 об. % ацетонитрила).

Для диэфиров ксантофиллов, обычно образованных насыщенными жирными кислотами, наблюдается линейность зависимости логарифма фактора удерживания от числа атомов углерода в радикалах кислот [13]. При этом в методе не разделяются метамеры – вещества, имеющие одинаковую сумму атомов углерода в двух радикалах – как, например, димиристат и лаурат-пальмитат лютеина [14].

Пункт 5) объясняет изменение селективности разделения полностью *транс*  $\beta$ -каротина и 13-*цис*-изомера [15] с ростом плотности привитых C18-радикалов на поверхности сорбента.

**Строение и вытекающие из этого свойства “полимерной” обращенной стационарной фазы.** Для обоснования гипотезы строения таких фаз как следствие жесткой ассоциации алкильных радикалов по типу алканов в твердой фазе, приводящих к замене распределительного механизма на адсорбционный, впервые высказанной в работе [14], перечислим экспериментально установленные закономерности удерживания сорбатов.

1) Переход от “мономерной” C18 фазы (марки Kromasil) к “полимерной” C30 фазе (марки YMC), который должен был бы сказаться в существенном увеличении фактора удерживания  $\beta$ -каротина при распределительном механизме, приводит наоборот – к снижению  $\lg k$  от 0.697 до 0.487.

2) При этом улучшается разделения пары  $\alpha$ -каротин и  $\beta$ -каротин и кардинально изменяется селективность разделения ликопина и  $\beta$ -каротина с инверсией времен удерживания, рис. 3. Такой эффект указывает на резкое изменение механизма сорбции каротиноидов – абсорбция заменяется адсорбцией на агломератах алкильных групп с бороздками на их поверхности, благоприятными для сорбции линейных молекул. Следовательно,

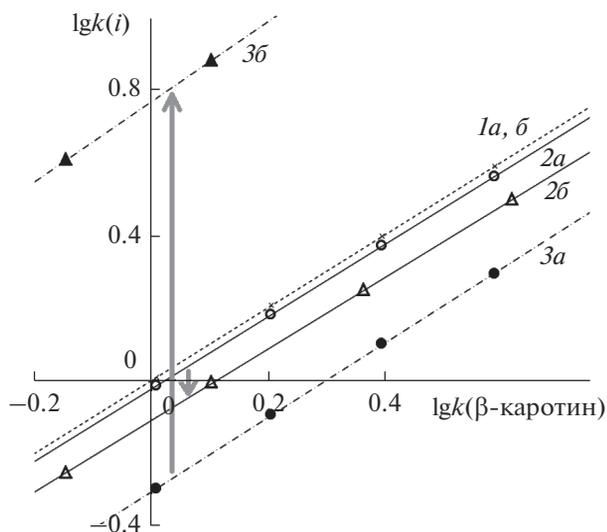


Рис. 3. Удерживание ликопина (3),  $\alpha$ -каротина (2) относительно  $\beta$ -каротина (1) на “мономерной” (а) и “полимерной” (б) фазах.

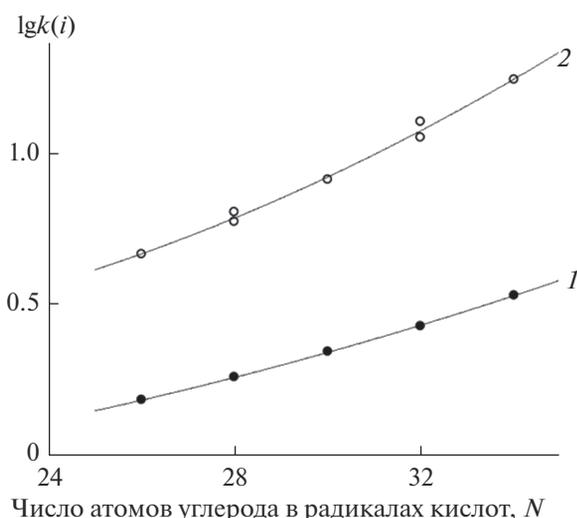


Рис. 4. Зависимость удерживания диэфиров зеаксантина от числа атомов углерода в радикалах кислот при температуре 50 (1) и 30 (2) °С. Подвижная фаза 90 об. % ацетона – 10 об. % ацетонитрила; колонка: 250 × 4.6 мм УМС С30.

диэфиры (как и моноэфиры) ксантофиллов должны прочно удерживаться на “полимерных” фазах.

3) Уход от распределительного механизма к адсорбционному изменяет порядок элюирования каротинов, указанный на рис. 2, на противоположный [16].

4) По литературным данным различий в хроматографическом поведении гомологов на “полимерных” и “мономерных” фазах не обнаруже-

но, хотя в работе [17] в условиях градиентного элюирования (исключающего расчет количественных характеристик удерживания) обнаружен ряд необычных особенностей разделения диэфиров. Но в работе [14] при изократическом элюировании было установлено, что линейность в зависимости логаримов факторов удерживания диэфиров лютеина от числа атомов углерода в радикалах кислот на “полимерной” С30-колонке не выполняется и наблюдается разделение метамеров. В настоящей работе было установлено, что инкременты (разность между логарифмами факторов удерживания последовательных членов гомологического ряда возрастают с ростом длины углеводородной цепи радикалов кислот диэфиров зеаксантина, рис. 4. При этом изомеры, например, с  $N(C) = 28$  разделяются: лауратпальмитат зеаксантина удерживается прочнее димиристата зеаксантина. Однако и в нашей работе для серии эфиров *para*-нитробензойной кислоты (от гексилового до нонилового) получена линейная зависимость удерживания от числа атомов углерода. Причина такого различия пока не установлена.

5) На графиках Вант-Гоффа (зависимости натурального логарифма фактора удерживания от обратной абсолютной температуры) для С30 фаз обнаруживается излом, которого нет для “мономерной” обращенной фазы [14]. При этом с ростом температуры энтальпия переноса сорбатов с подвижной фазы на стационарную (наклон линий трендов) для “полимерной” фазы уменьшается, приближаясь к энтальпии для “мономерной” фазы. Это не удивительно, поскольку с ростом температуры подвижность радикалов кислот увеличивается и исчезают бороздки на агрегатах алкильных радикалов, превращая адсорбционный механизм в распределительный. Понятно также, что и в случае “мономерных” фаз вероятность ассоциации алкильных радикалов не равна нулю и возрастает с понижением температуры, поэтому и в этом случае возможен излом линий на графике Вант-Гоффа, что было подтверждено экспериментально [18, 19].

В пользу предложенного выше строения (вертикальных) “полимерных” обращенных фаз, которые синтезируют вначале конденсацией между собой алкилтрихлорсиланов (после частичного гидролиза) с последующей иммобилизацией полученных олигомеров на силикагеле. Возможность ассоциации алкильных групп в этом случае подтверждена оптимизацией геометрии ассоциатов в программе ChemSketch 12.0, рис. 5.

Свобода пространственной ориентации кремнекислородных тетраэдров иммобилизованных на поверхности силикагеля за счет одной Si-O-Si-связи, позволяет при небольших конформационных превращениях алкильных радикалов

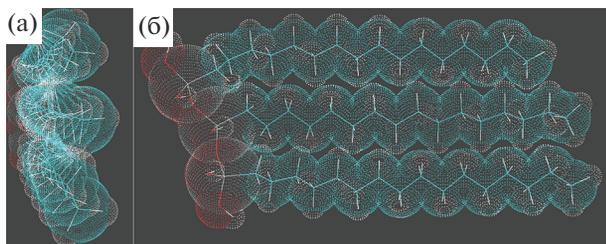


Рис. 5. Ассоциация алкильных радикалов на поверхности "полимерной" обращенной фазы.

обеспечить стабилизацию структур за счет их самоассоциации. Т.е. поверхность силикагеля покрыта иммобилизованными островками ассоциатов с бороздками для адсорбции молекул линейного строения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различие хроматографического поведения каротиноидов на "мономерных" и "полимерных" фазах определяется особенностями строения поверхности данных сорбентов. В случае "мономерных" обращенных фаз удерживание происходит по распределительному механизму. На "полимерных" обращенных фазах механизм изменяется на адсорбционный, особенно удобный для удерживания сорбатов (или их фрагментов) линейного строения, комплементарных к бороздкам на поверхности ассоциатов алкильных групп.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perera C.O., Yen G.M.* // *Int. J. Food Prop.* 2007. V. 10. P. 201.
2. *Craft N.E., Soares J.H., Jr.* // *J. Agric. Food Chem.* 1992. V. 40. P. 431–434.
3. *Zeb A., Murkovic M.* // *J. Planar Chromatogr.* 2010. V. 23. P. 94.
4. *Giuffrida D., Donato P., Dugo P., Mondello L.* // *J. Agric. Food Chem.* 2018. V. 66. P. 3302.
5. *Sander L.C., Sharpless K.E., Craft N.E., Wise S.A.* // *Anal. Chem.* 1994. V. 66. P. 1667.
6. *Ligor M., Kovačova J., Gadzała-Kopciuch R.M. et al.* // *Chromatogr.* 2014. V. 77. P. 1047.
7. *Дейнека В.И., Нгуен Ань Ван, Дейнека Л.А.* // *ЖФХ.* 2019. Т. 93. С. 1860.
8. *Bocian Sz., Vajda P., Felinger A., Buszewski B.* // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 6334.
9. *Przybyciel M., Majors R.E.* // *LC • GC Europe.* 2002. October. P. 2.
10. *Дейнека В.И., Буржинская Т.Г., Дейнека Л.А., Блинова И.П.* // *ЖАХ.* 2021. Т. 76. С. 135.
11. *Vailaya A., Horváth C.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 829. P. 1–27.
12. *Podunavac-Kuzmanović S.O., Jevrić L.R., Tepić A.N., Šumić Z.* // *Hem. Ind.* 2013. V. 67. P. 933.
13. *Colin H., Krstulović A.M., Gonnord M.-F., Guiochon G.* // *Chromatogr.* 1983. V. 17. P. 9.
14. *Дейнека В.И., Лапинова М.С., Захаренко Е.В., Дейнека Л.А.* // *ЖФХ.* 2013. Т. 87. С. 1943.
15. *Lesellier E., West C., Tchaplal A.* // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1111. P. 62.
16. *Bijttebier S., D'Hondt E., Noten B. et al.* // *J. Chromatogr. A.* 014. V. 1332. P. 46.
17. *Young J.C., Abdel-Aal E.-S.M., Rabalski I., Blackwell B.A.* // *J. Agric. Food Chem.* 2007. V. 55. P. 4965.
18. *Cole L.A., Dorsey J.G.* // *Anal. Chem.* 2002. V. 64. P. 1324.
19. *Gritti F., Guiochon G.* // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. P. 4642.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 541.183+544.723.23

**ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО  
АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ БИСЛОЯ  
“ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ–НЕЗАМЕЩЕННЫЙ  $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИН”**© 2022 г. К. А. Копытин<sup>1,\*</sup>, Ю. О. Савельева<sup>1</sup>, И. Е. Тарабанько<sup>1</sup>, А. В. Гапчина<sup>1</sup>, Л. А. Онучак<sup>1</sup><sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

\*e-mail: kirko87@inbox.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Проведено газохроматографическое исследование адсорбции паров органических соединений различной полярности на углеродном адсорбенте с бислоем на основе жидкого кристалла типа “двойной ласточкин хвост” и незамещенного  $\beta$ -циклодекстрина. Из температурных зависимостей констант Генри адсорбции определены термодинамические характеристики адсорбции. Проведено сопоставление полученных термодинамических характеристик адсорбции на адсорбенте с монослоем жидкого кристалла и бислоем “жидкий кристалл–циклодекстрин”. Показано, что модифицированный бислоем адсорбент обладает умеренной селективностью к слабополярным оптическим изомерам в условиях газо-адсорбционной хроматографии.

*Ключевые слова:* газовая хроматография, адсорбция, углеродные адсорбенты, жидкие кристаллы

DOI: 10.31857/S0044185622060080

**ВВЕДЕНИЕ**

Жидкие кристаллы (ЖК) уже традиционно рассматриваются как один из вариантов неподвижных жидких фаз для газовой хроматографии [1–3]. Применение жидкокристаллических сорбентов связано с селективным разделением структурных изомеров, что объясняется высокой чувствительностью ЖК к различиям в молекулярной структуре анализируемых соединений [3–9]. Кроме того, известны работы, посвященные исследованию систем на основе композиций ЖК с хиральными макроциклическими добавками, в качестве которых могут выступать циклодекстрины и их производные [10, 11]. Основная идея использования подобных макроциклических соединений заключается в придании сорбентам изомер-селективных и энантиоселективных свойств за счет образования комплексов включения [12–15]. Кроме объемных фаз также исследуются бислои на основе ЖК и ЦД, нанесенные на твердую подложку [16, 17]. Преимущество использования бислоя, полученного путем последовательного нанесения монослоев ЖК и ЦД, заключается в возможности избежать ассоциации и комплексообразования молекул ЖК и ЦД. В этом случае основная роль ЖК заключается в ориентировании молекул ЦД в монослое, что позволяет в некотором роде управлять комплексообразующими

свойствами ЦД по отношению к анализируемым соединениям. Вместе с тем получение селективных модифицированных адсорбентов предполагает подбор компонентов бислоя что связано с проведением исследований по определению термодинамических характеристик адсорбции паров модельных органических соединений различной природы с дальнейшим их анализом и интерпретацией обнаруживаемых эффектов.

Таким образом, целью работы являлось изучение адсорбента, полученного путем последовательного нанесения на поверхность твердого носителя монослоев ЖК и незамещенного ЦД.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для синтеза модифицированного адсорбента использовали способ, заключающийся в последовательной адсорбции модификаторов из растворов на носителе с последующим удалением растворителя. Твердой подложкой являлся углеродный адсорбент Carborack Y (CrY), представляющий собой аналог графитированных термических саж, обладающих инертной физически однородной поверхностью. В качестве преадсорбированного ориентирующего слоя был использован жидкий кристалл бис[2,2'-ди-(*n*-гексилоксикарбонил)этил]фениловый эфир 4,4'-бифенилдикарбоновой

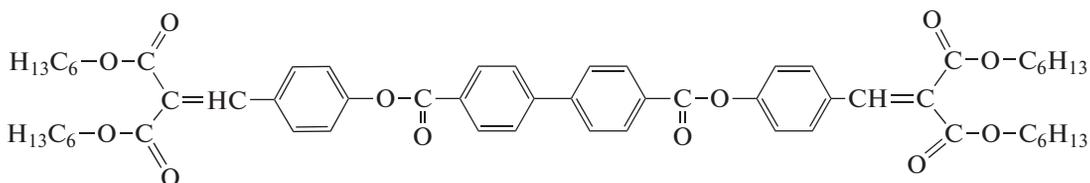


Рис. 1. Строение молекулы ЖК VANPh: температуры фазовых переходов С 81 N 126 I (°С).

кислоты (VANPh) типа “двойной ласточкин хвост”, предоставленный для исследования д. х. н., профессором Санкт-Петербургского государственного университета Е.П. Соколовой. На слой ЖК наносили монослой незамещенного β-циклодекстрина (β-CD). На рис. 1 приведена структура использованного ЖК.

Для приготовления хроматографической колонки с адсорбентом SrY/VANPh/CD брали навеску SrY 2.6289 г. Необходимое количество ЖК, которое составило 0.0238 г (0.9% от массы исходного адсорбента), рассчитывали по формуле:

$$m_{\text{мод}} = \frac{Ms_{\text{уд}}m_{\text{ад}}}{N_A s_1},$$

где  $m_{\text{ад}}$  – масса адсорбента, г;  $s_{\text{уд}}$  – удельная площадь поверхности адсорбента, м<sup>2</sup>/г;  $M$  – молярная масса модификатора, г моль<sup>-1</sup>;  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $s_1$  – эффективная площадь поверхности молекулы модификатора, м<sup>2</sup>.

Модификатор брали с 20%-ым избытком от расчетного значения вследствие возможных потерь при нанесении монослоя за счет адсорбции на стенках колбы. ЖК растворяли в необходимом количестве хлороформа и приливали к навеске SrY. Полученную смесь выдерживали в закрытом сосуде в течение суток, после чего растворитель отгоняли на роторном испарителе. Окончательную сушку и удаление сорбированного растворителя осуществляли в термостате при температуре 110°С с принудительной воздушной конвекцией в течение 3 ч. Подготовленный таким образом адсорбент с преадсорбированным монослоем ЖК далее модифицировали незамещенным ЦД. С учетом 20%-ого избытка масса навески ЦД составила 0.0566 г (2.1% от общей массы сорбента с ЖК). Для предотвращения десорбции ЖК с поверхности носителя при нанесении ЦД из растворителя в качестве последнего использовали воду, в которой данный ЖК не растворяется. Далее воду отгоняли на роторном испарителе и проводили досушку готового адсорбента в термостате при температуре 110°С в течение 10 ч. Готовый адсорбент фракционировали и в дальнейшем для заполнения стеклянной насадочной колонки длиной 1 м и диаметром 3 мм использовали фракцию 60/80 меш.

Геометрические параметры полученного адсорбента были определены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на установке Quantochrome Autosorb-1.

Для косвенного подтверждения формирования бислоистой супрамолекулярной структуры на поверхности углеродного носителя, а также для оценки термостабильности образца были проведены исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии на установке Netzsch-Geratebau STA 449 F3 Jupiter.

Адсорбционные свойства модифицированного адсорбента изучали с помощью метода газо-адсорбционной хроматографии с использованием хроматографа Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали азот. В качестве тестовых адсорбатов были выбраны алканы (нормального строения), ароматические соединения, циклические и бициклические соединения, алканылы (нормального и разветвленного строения) с квалификацией не ниже х. ч. Объемная скорость газа-носителя определялась на выходе из колонки по методу “холодной” градуировки [18].

Из температурных зависимостей константы Генри адсорбции определяли дифференциальную молярную теплоту адсорбции ( $\bar{q}_{\text{dif},1}$ ), а также изменение энтропии при адсорбции ( $\Delta\bar{S}_{1,C}^0$ ). Для этого использовали известное из литературы соотношение [19, 20]:

$$\ln K_{1,C} = \frac{\bar{q}_{\text{dif},1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,C}^0}{R} + 1,$$

где  $\bar{q}_{\text{dif},1} = -\Delta\bar{U}_1^0$  – дифференциальная молярная теплота адсорбции;  $\Delta\bar{S}_{1,C}^0 = \bar{S}_1^0 - \bar{S}_{g,C}^0$ ,  $\bar{S}_1^0$  – стандартная ( $\Gamma = 1$  мкмоль/м<sup>2</sup>) дифференциальная энтропия адсорбированного вещества,  $\bar{S}_{g,C}^0$  – стандартная энтропии адсорбата в газовой фазе при концентрации  $C = 1$  мкмоль/см<sup>3</sup>.

Расчет селективности адсорбента по отношению к энантиомерам проводили по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{K_{1,C(1)}}{K_{1,C(2)}},$$

где величина  $K_{1,C(1)}$  относится к энантиомеру с большим удерживанием, а величина  $K_{1,C(2)}$  — с меньшим.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения термостабильности модифицированного адсорбента  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$  предварительно были получены ТГА-кривые, характеризующие потерю массы образца адсорбента за счет деструкции ЖК и ЦД при нагреве. В ходе испытаний обнаружено, что при температуре  $250^\circ\text{C}$  происходит основная потеря массы образца на 2.48%, при этом значительное уменьшение массы наблюдается с температуры около  $190^\circ\text{C}$ . По-видимому, этой температуре соответствует процесс деструкции ЖК. Напротив, незамещенный  $\beta\text{-CD}$  считается стабильным при этих условиях, и начало его разрушения отмечается при температуре  $\approx 240^\circ\text{C}$ . Следовательно, адсорбент  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$  является термостабильным до температур порядка  $190^\circ\text{C}$ , когда потеря массы составляет около 1%, что в первом приближении соответствует массовому содержанию ЖК в модифицированном адсорбенте (0.9%). Соответственно в ходе хроматографического эксперимента температуры не превышали  $190^\circ\text{C}$ .

При расчете констант Генри адсорбции необходимо знать величину удельной площади поверхности адсорбента, для ее нахождения были получены изотермы адсорбции/десорбции азота на адсорбенте  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$ . Величина удельной поверхности для адсорбента с бислоем “ЖК—ЦД” составила  $25.9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что на 13.1% меньше, чем в случае исходного углеродного носителя  $\text{CrY}$ . Уменьшение величины удельной поверхности у адсорбента  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$  связано с занятием части порового пространства исходного носителя молекулами модификаторов двух типов.

Адсорбционные свойства адсорбента  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$  изучали методом газо-адсорбционной хроматографии по отношению к парам 21 органического соединения. Из экспериментальных данных рассчитывали константы Генри адсорбции  $K_{1,C}$  паров органических соединений при различных температурах, и строили температурные зависимости вида  $K_{1,C} = 1000/T$ . Было обнаружено, что в гомологических рядах (n-алканы, n-спирты, ароматические соединения) удлинение молекул на каждое метиленовое звено приводит к росту удерживания и увеличению теплоты адсорбции. В свою очередь при увеличении разветвленности молекулы спирта наблюдается уменьшение удерживания по сравнению с линейной молекулой. По-видимому, это указывает на затрудненность образования водородных связей

между гидроксильными группами циклодекстрина и разветвленных молекул спиртов.

Из температурных зависимостей для соединений разного строения, но имеющих одинаковое количество атомов углерода (рис. 2), установлено, что наибольшее удерживание во всем изученном интервале температур наблюдается для конформационно подвижных линейных молекул гексана, а наименьшее — для циклогексана.

Вместе с тем больший наклон температурной зависимости отмечается в случае циклогексана, что свидетельствует о его большей теплоте адсорбции по сравнению с другими углеводородами за счет лучшего соответствия формы и размеров циклической молекулы форме полости циклодекстрина.

На основе температурных зависимостей были рассчитаны величины термодинамических характеристик адсорбции для изученных соединений (табл. 1). Для определения характера влияния макроциклического компонента в бислое на адсорбцию приведено их сравнение с ранее изученным адсорбентом с монослоем жидкого кристалла [21].

Как видно из табл. 1 и рис. 3 для адсорбента  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$  наблюдается увеличение теплоты адсорбции ( $\Delta(\Delta\bar{U}) < 0$ ) при увеличении поляризуемости молекул адсорбатов. Наибольшее отклонение от линии, соответствующей n-алканам, проявляется для спиртов (точки 12–16), что объясняется их способностью к образованию водородных связей с макроциклической молекулой, и для пиненов (точки 20 и 21), характеризующихся бициклическим строением молекул, затрудняющим взаимодействие с полостью ЦД.

Из табл. 1 следует, что для всех соединений на бислое обнаруживается рост теплот адсорбции в сравнении с монослоем жидкого кристалла ( $\Delta(\Delta\bar{U}) < 0$ ). Учитывая, что нанесение модификатора с каждым последующим слоем, как правило, должно снижать адсорбционный потенциал подложки, в случае адсорбента  $\text{CrY/ВАНPh/CD}$  рост теплот адсорбции для неполярных соединений по сравнению с адсорбентом  $\text{CrY/ВАНPh}$  указывает на компенсацию снижения взаимодействий “адсорбат—твердый носитель” за счет инклюзионного взаимодействия их молекул с малополярной полостью  $\beta\text{-CD}$ , сопровождающегося локализацией молекул в адсорбционном пространстве бислоя “ЖК—ЦД”. Так, например, если для гексана на исходном  $\text{CrY}$  теплота адсорбции составляла  $41.9 \text{ кДж/моль}$  [21], то на бислое “ЖК—ЦД” она составляет  $42.1 \text{ кДж/моль}$ , тогда как на монослое ЖК она равна  $36.0 \text{ кДж/моль}$ . Для спиртов на бислойном адсорбенте наблюдается существенное возрастание теплоты адсорбции и усиление локализации в поверхностном слое, что указывает на их связывание с ЦД за счет водород-

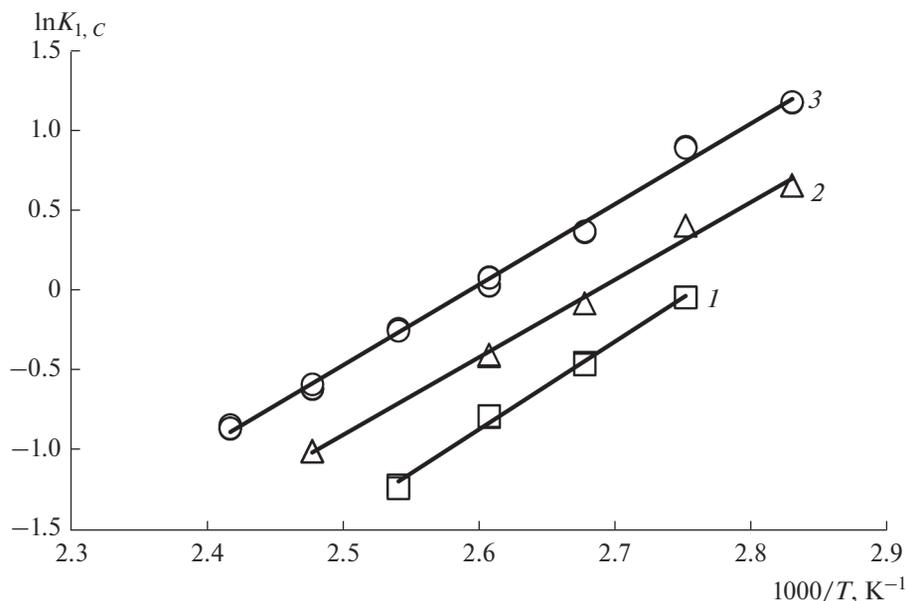


Рис. 2. Температурные зависимости константы Генри адсорбции для углеводородов с шестью атомами углерода: 1 – циклогексан; 2 – бензол; 3 – гексан.

Таблица 1. Термодинамические характеристики адсорбции исследованных веществ на адсорбентах CpY/BAHPh и CpY/BAHPh/CD

№	Адсорбат	μ, D	α, Å <sup>3</sup>	CpY/BAHPh [21]		CpY/BAHPh/CD		Δ(Δ $\bar{U}$ )*	Δ(Δ $\bar{S}$ )*
				-Δ $\bar{U}_1^0$ , кДж/моль	-Δ $\bar{S}_{1,C}^0$ , Дж/(моль К)	-Δ $\bar{U}_1^0$ , кДж/моль	-Δ $\bar{S}_{1,C}^0$ , Дж/(моль К)		
1	n-Пентан	0	9.9	—	—	37.4	116.3	—	—
2	n-Гексан	0	11.8	36.0	109.8	42.1	117.6	-6.1	-7.8
3	n-Гептан	0	13.6	45.2	123.7	47.1	120.2	-1.9	3.5
4	n-Октан	0	15.5	50.1	126.8	51.7	122.5	-1.6	4.3
5	Циклогексан	0	11.0	33.9	106.8	45.7	134.5	-11.8	-27.7
6	Бензол	0	10.4	38.7	118.9	40.4	116.9	-1.7	2.0
7	Толуол	0.36	12.3	41	114.1	44.5	115.0	-3.5	-0.9
8	Этилбензол	0.59	14.1	44.7	115.8	49.1	119.4	-4.4	-3.6
9	o-Ксилол	0.62		49.4	123.1	53.9	125.7	-4.5	-2.6
10	m-Ксилол	0.37		47.4	119.4	53.4	125.7	-6.0	-6.3
11	n-Ксилол	0		46.9	117.2	53.4	124.7	-6.5	-7.5
12	Пропанол-1	1.66	6.9	36.6	123.6	45.6	139.0	-9.0	-15.4
13	Пропанол-2			34	119.2	42.4	134.3	-8.4	-15.1
14	Бутанол-1		8.8	39.6	120.6	46.5	131.4	-6.9	-10.8
15	Метилпропанол-1	1.64		36.8	116.2	48.2	137.7	-11.4	-21.5
16	Метилпропанол-2	1.66		36.1	118.9	42.7	129.2	-6.6	-10.3
17	Тетрахлорметан	0	11.2	32.9	107.8	37.8	113.1	-4.9	-5.3
18	(-)-R-Лимонен	0.33	18.0	—	—	57.1	123.9	—	—
19	(+)-R-Лимонен			—	—	57.9	125.7	—	—
20	(-)-α-Пинен	0	17.4	—	—	48.2	115.5	—	—
21	(+)-α-Пинен			—	—	47.1	113.0	—	—

\* Δ(Δ $\bar{U}$ ) = Δ $\bar{U}_{1,CpY/BAHPh/CD}^0$  - Δ $\bar{U}_{1,CpY/BAHPh}^0$ , Δ(Δ $\bar{S}$ ) = Δ $\bar{S}_{1,CpY/BAHPh/CD}^0$  - Δ $\bar{S}_{1,CpY/BAHPh}^0$

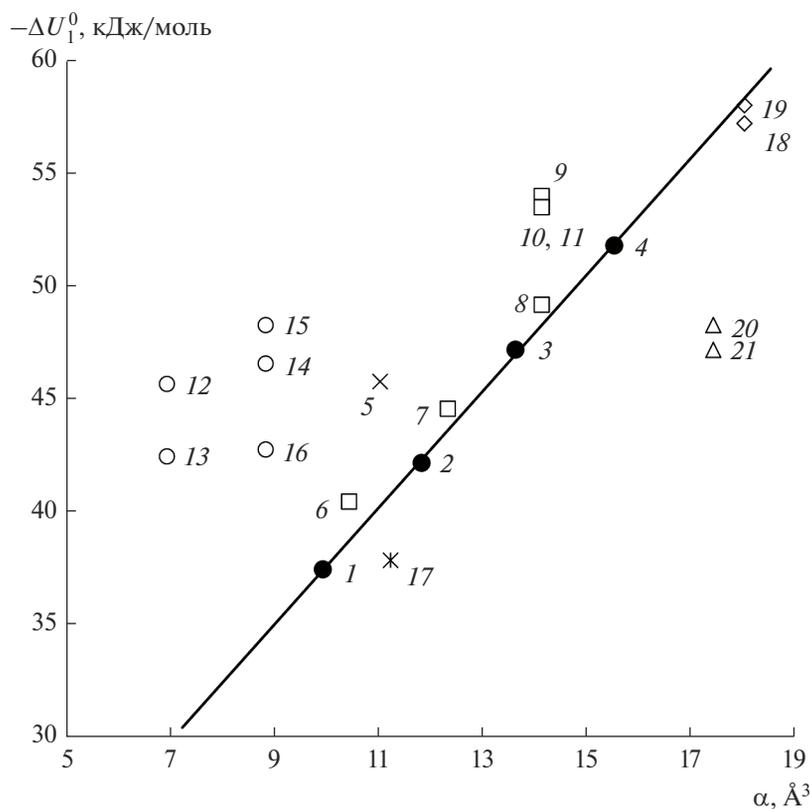


Рис. 3. Характер изменения теплоты адсорбции от поляризуемости молекул адсорбатов на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$ ; линия проведена по *n*-алканам; нумерация соответствует табл. 1.

ных связей. Для тетрахлорметана возрастание теплоты адсорбции и энтропии (по модулю) при переходе от адсорбента с монослоем ЖК к адсорбенту с бислоем “ЖК–ЦД” меньше, чем в случае спиртов, так как связывание его молекул с макроциклом происходит за счет комплексообразования по типу “гость–хозяин”.

Для бислоя обнаруживается некоторое ограничение подвижности молекул адсорбатов по сравнению с монослоем жидкого кристалла, о чем свидетельствует увеличение энтропии при адсорбции по абсолютному значению (табл. 1). Ограничение подвижности сильно проявляется для неполярных молекул циклогексана ( $\Delta(\Delta\bar{S}) = -27.7$ ), что указывает на образование комплексов включения молекул адсорбатов с циклодекстрином.

Энантиоселективные свойства адсорбента  $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$  были изучены по отношению к изомерам лимонена и пинена. Анализ полученных величин констант Генри адсорбции позволил сделать вывод, что модифицированный адсорбент  $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$  проявил умеренную энантиоселективность по отношению к слабополярным энантиомерам. Так, для лимоненов наибольшее значение фактора разделения проявляется при температуре  $130^\circ\text{C}$  ( $\alpha_{+/-} = 1.03$ ). В свою

очередь для  $\alpha$ -пиненов величина  $\alpha_{-/+}$  составила 1.03 при температуре  $120^\circ\text{C}$ .

Признанные к настоящему времени теории хирального разделения в большинстве своем предполагают, что для селективного разделения энантиомеров необходимо взаимодействие как минимум с тремя или двумя заместителями при хиральном атоме углерода [22–24]. Вероятно, что в случае молекул лимоненов и пиненов такое условие не было достигнуто из-за стерических препятствий.

Поскольку в работе в качестве хирального агента рассматривался незамещенный  $\beta$ -ЦД, имеющий в своем составе 21 ОН-группу, то логично ожидать высокую селективность для энантиомеров, в состав которых входят группировки, склонные к донорно-акцепторным взаимодействиям и образованию водородных связей. Вместе с тем такие вещества сильно удерживаются на адсорбенте  $\text{CrY}/\text{VANPh}/\text{CD}$ , что требует проводить анализ при температурах больших, чем определенная в работе температура деструкции адсорбента. Поиск и использование похожих по строению ЖК, но обладающих более стойкими термическими свойствами, может помочь преодолеть эту проблему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании сопоставления термодинамических характеристик адсорбции на адсорбентах  $\text{SrY/VtAMCD}$  и  $\text{SrY/VANPh/CD}$  установлено, что создаваемый предмонослоем ЖК микрорельеф ориентирует молекулы последнего слоя  $\beta$ -ЦД таким образом, что макроциклические полости оказываются достаточно доступными для неполярных молекул и образования комплексов включения “гость–хозяин”, а гидроксильные группы макроцикла способны образовывать внешнесферные комплексы с молекулами спиртов.

Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения госзадания Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Witkiewicz Z., Oszczudowski J., Repelewicz M.* // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1062. P. 155.
2. *Grajek H., Witkiewicz Z., Purchała M. et al.* // Chromatographia. 2016. V. 79. P. 1217.
3. *Kuvshinova S.A., Burmistrov V.A., Novikov I.V. et al.* // J. Chromatography & Separation Technique. 2016. V. 7. P. 314.
4. *Кувшинова С.А., Литов К.М., Кувшинов Г.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 7. С. 1156.
5. *Ammar Khodja F., Sassiati P., Hanafi M. et al.* // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1616. P. 460786.
6. *Ghanem E., Al-Hariri S.* // Chromatographia. 2014. V. 77. P. 653.
7. *Isik B., Cakar F., Cankurtaran O.* // Separation Science and Technology. 2021. P. 1–9. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1903503>
8. *Naikwadi K.P., Wadgaonkar P.P.* / Patent 5900145A United States. 1999.
9. *Abdul-Munem Ali M.A., Al-Haideri A.-M.A.-H., Al-Mehdawy M.T.S.* // Turk. J. Chem. 2003. V. 27. P. 259.
10. *Тугарёва Д.А., Кураева Ю.Г., Капралова Т.С. и др.* // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т. 16. № 2. С. 52.
11. *Платонов В.И., Онучак Л.А., Костюченко Ю.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. №. 5. С. 702.
12. *Dodziuk H.* Cyclodextrins and their complexes. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 507 p.
13. *Cserhati T., Forgacs E.* Cyclodextrins in chromatography. Cambridge: RSC. 2003. 158 p.
14. *Schurig V.* // Ann. Pharm. Fr. 2010. V. 68. P. 82.
15. *Tang B., Wang W., Hou H. et al.* // Chin. Chem. Lett. 2022. V. 33. P. 898.
16. *Вукон Е.С., Копытин К.А., Онучак Л.А.* // Liq. Cryst. and their Appl. 2016. V. 16. P. 87.
17. *Вукон Е.С., Копытин К.А., Онучак Л.А.* // Liq. Cryst. and their Appl. 2021. V. 21. P. 89.
18. *Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А.* // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 107.
19. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975, 384 с.
20. *Лопаткин А.А.* // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.
21. *Копытин К.А., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А.* // Liq. Cryst. and their Appl. 2017. V. 17. P. 60.
22. *Zhao Y, Zhu X, Jiang W. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. P. 1145.
23. *Chiral separations: methods and protocols* / Ed. By G.K.E. Scriba. New York: Humana Press, 2013. 548 p.
24. *Scriba G.K.E.* // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1467. P. 56.

---

---

**МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

---

---

УДК 543.544.43

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ  
БИНАРНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ  
И ЧАСТИЧНО МЕТИЛИРОВАННОГО  $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА**© 2022 г. Ю. Г. Кураева<sup>1</sup>, \*, Л. А. Онучак<sup>1</sup>, Т. С. Капралова<sup>1</sup><sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара, Россия

\*e-mail: kuraeva81@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены сорбционные и селективные свойства смешанной неподвижной фазы на основе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бромид и частично метилированного  $\beta$ -циклодекстрина. Для 30 летучих органических соединения разных классов определены термодинамические характеристики сорбции. Показано влияние размера, формы и полярности молекул на прочность образуемых ассоциатов “сорбат–макроцикл”. Установлено, что исследованная неподвижная фаза обладает *пара-мета*-селективностью и энантиоселективностью.

*Ключевые слова:* газовая хроматография, сорбция, ионные жидкости, ассоциаты, макроциклы

DOI: 10.31857/S0044185622060092

**ВВЕДЕНИЕ**

Перспективными материалами с уникальными свойствами для сорбционных и хроматографических технологий являются ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости представляют собой соли со слабо координированными ионами, благодаря чему имеют температуру плавления меньше температуры кипения воды. В своей структуре ИЖ содержат объемный органический катион (алкилимидазолиевый, пиридиниевый, пирролиевый, аммониевый и др.), а анион может быть органическим (трифторацетат, ацетат и др.) или неорганическим (хлорид, бромид, нитрат и др.). Ионные жидкости характеризуются такими свойствами, как низкая летучесть, высокая термическая стабильность, низкое давление насыщенных паров, высокая вариативность структуры, экологичность и хорошая растворяющая способность к большому числу органических соединений и ионов металлов [1, 2]. Применение ионных жидкостей в качестве сорбентов для хроматографических систем позволило получить термостабильные фазы, способные к разделению как полярных, так и неполярных соединений [3–7].

Известно, что широко используемыми хиральными селекторами в хроматографических методах являются циклодекстрины (ЦД) и их производные. Неподвижные фазы, полученные растворением хирального макроцикла в ионной жидкости, позво-

ляют получить в ряде случаев высокоселективные хиральные сорбенты [8, 9]. Для исключения взаимодействий “ионная жидкость–макроцикл” предлагается вводить катионную группу в структуру циклодекстрина, которая обеспечивает электростатический барьер для других катионов. Такой подход позволяет получить фазы с повышенной термостабильностью и энантиоселективностью к широкому кругу изомеров [10, 11].

Несмотря на широкое освещение аналитических аспектов использования ЦД в хроматографической практике, остается интерес к физико-химическому обоснованию селективности, применению хроматографических методов для изучения условий образования и прочности комплексов “сорбат–макроцикл” и определению термодинамических характеристик сорбции в хроматографических системах с циклодекстринами.

Целью работы являлось изучение сорбционных и селективных свойств смешанной неподвижной фазы на основе ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий бромид с добавкой макроциклического компонента *гентакис*(2,6-ди-*O*-метил- $\beta$ -циклодекстрина) и возможности образования комплексов “сорбат–макроцикл”.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Для приготовления неподвижной фазы использовали ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазо-

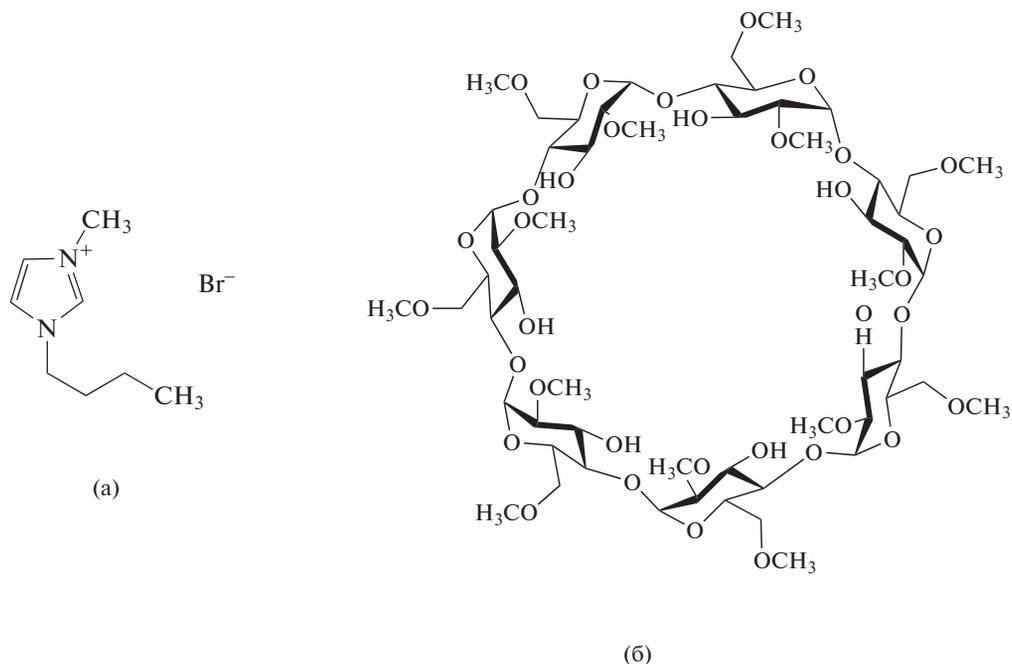


Рис. 1. Структурные формулы компонентов неподвижной фазы: (а) 1-бутил-3-метилимидазолий бромид, (б) *ге-паткис*(2,6-ди-*О*-метил)- $\beta$ -циклодекстрин.

лий бромид (**БМИБ**) (рис. 1а) и частично метилированный  $\beta$ -циклодекстрин (*гепаткис*(2,6-ди-*О*-метил)- $\beta$ -циклодекстрин, **Ме<sub>2,6</sub>- $\beta$ -ЦД**) (рис. 1б) в соотношении 90 : 10 мас. %.

Газохроматографический эксперимент проводили в изотермическом режиме с использованием стальной колонки (1 м  $\times$  3 мм), наполненной неподвижной фазой “БМИБ–Ме<sub>2,6</sub>- $\beta$ -ЦД”, нанесенной на широкопористый твердый носитель хроматон N AW зернением 0.125–0.16 мм. Процент пропитки  $\Pi = 10\%$ . Использовали ввод малых проб, отобранных из паровой фазы сорбатов. Удельный объем удерживания сорбатов при температуре исследования (колонки)  $V_g^T$  определяли по уравнению:

$$V_g^T = \frac{(t_R - t_M)F_c j_3^2}{W_s} = \frac{(t_R - t_M)F_{\bar{P}, T_c}}{W_s}, \quad (1)$$

где  $t_R$  и  $t_M$  – время удерживания сорбата и несорбирующегося вещества, соответственно, с;  $W_s$  – масса неподвижной жидкой фазы,  $F_c = F_{p, T_c}$  – объемная скорость на выходе из колонки при атмосферном давлении  $P_a$  и температуре колонки  $T_c$ ,  $F_{\bar{P}, T_c}$  – объемная скорость газа-носителя при температуре колонки  $T_c$  и среднем по длине колонки давлении  $\bar{P}$ ;  $j_3^2$  – коэффициент Джеймса–Мартина [12]. Величину  $F_{\bar{P}, T_c}$  рассчитывали с использованием метода “холодной” градуировки колонки [13, 14], снижающего трудоемкость опреде-

ления удерживаемых объемов сорбатов в широком диапазоне температур. Погрешность определения  $V_g^T$  не превышала 3%.

Стандартные термодинамические функции сорбции ( $X_{sp}\bar{H}_i^0, \Delta_{sp}\bar{S}_i^0$ ) исследованных летучих соединений из идеальной газовой фазы нелетучей неподвижной фазой рассчитывали с использованием безразмерной константы сорбционного перераспределения при  $P, T = \text{const}$   $K_{sp}$  [15]:

$$K_{sp} = P_{st}/K_H, \quad (2)$$

где  $K_H = \lim_{x_{i,L}}(p_i/x_{i,L})$  – константа Генри (атм),  $P_{st} = 1$  атм – общее давление в двухфазной системе,  $p_i, x_{i,L}$  – парциальное давление сорбата и его молярная доля в жидкой фазе.

Константу Генри  $K_H$  (атм) рассчитывали, исходя из модели равновесной газо-жидкостной хроматографии с идеальной газовой подвижной фазой [16]:

$$K_H = \frac{RT_c}{V_g^T M_L}, \quad (3)$$

где  $M_L$  – молярная масса неподвижной жидкой фазы,  $R$  – газовая постоянная (82.057 (см<sup>3</sup> атм) моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>).

На основании линейных зависимостей

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta_{sp}\bar{H}_i^0}{RT} + \frac{\Delta_{sp}\bar{S}_i^0}{R}, \quad (4)$$

полученных для  $i$ -го сорбата, рассчитывали средние значения стандартных энтальпий и энтропий сорбции в исследованном температурном интервале.

Для оценки влияния добавки  $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД в ЖК на стандартные термодинамические функции сорбции рассчитывали разности этих величин, полученных на колонках со смешанной (БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД) и исходной (БМИБ) неподвижными фазами:

$$\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) = \Delta_{sp}\bar{H}_{i,\text{БМИБ-ЦД}}^0 - \Delta_{sp}\bar{H}_{i,\text{БМИБ}}^0, \quad (5)$$

$$\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) = \Delta_{sp}\bar{S}_{i,\text{БМИБ-ЦД}}^0 - \Delta_{sp}\bar{S}_{i,\text{БМИБ}}^0. \quad (6)$$

Факторы разделения изомеров  $\alpha_{1/2}$  рассчитывали, как отношение их удельных объемов удерживания. В качестве сорбатов использовали 30 летучих органических соединений разных классов ( $n$ -алканы  $\text{C}_9$ – $\text{C}_{12}$ , арены  $\text{C}_6$ – $\text{C}_8$ ,  $n$ -алканола и *изо*-алканола  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$ , метилэтилкетон, тетрагидрофуран, нитрометан, пиридин), а также энантиомеры оптически активных соединений (( $\pm$ )-лимонены, ( $\pm$ )-камфены, ( $\pm$ )- $\alpha$ -пинены, ( $\pm$ )-ментолы).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Величины удельных удерживаемых объемов  $V_g^T$  для 26 исследованных сорбатов на колонке со смешанной неподвижной фазой “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД” в сопоставлении с аналогичной величиной, полученной на колонке с исходным БМИБ, представлены в табл. 1. Значения  $V_g^T$  для энантиомеров ментола и  $\alpha$ -пинены были получены только на колонке со смешанной фазой.

Внесение в БМИБ добавки (10 мас. %) макроциклического  $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД, молекулы которого содержат практически гидрофобную полость, мало повлияло на величины  $V_g^T$  для алканов, аренов, метилэтилкетона, тетрагидрофурана. Уменьшение  $V_g^T$  (на 6–8%) наблюдалось для спиртов, нитрометана, хлорбензола и пиридина. И только для терпеновых углеводов (энантиомеры камфена, лимонена) имело место существенное повышение удерживания, что косвенно свидетельствует о доступности полости макроцикла для образования комплексов включения. Обнаружена высокая энантиоселективность по отношению к оптическим изомерам камфена (рис. 2). Фактор разделения (+/–)-изомеров камфена составляет 1.6–1.7 во всем исследованном температурном интервале. По отношению к другим рассмотренным оптическим изомерам (лимонены,  $\alpha$ -пинены, ментолы) наблюдалась менее выраженная энантиоселективность ( $\sim 1.03$ ) с повышенным удерживанием (+)-изомеров в случае лимонена и  $\alpha$ -пинена и (–)-изомера в случае ментола.

Вклад комплексообразования с макроциклической добавкой, растворенной в ионной жидкости, повлиял и на структурную селективность. Так, установлено, что внесение макроцикла в ионную жидкость закономерно снижает *орто-пара*-селективность по отношению к изомерам ксилола вследствие уменьшения полярности сорбента, однако она остается высокой ( $\alpha_{o/p} = 1.30$ – $1.35$ ) во всем исследованном температурном интервале (90–140°C). В отличие от исходной ионной жидкости, не обладающей селективностью по отношению к трудноразделяемой паре *пара*- и *мета*-изомеров ксилола, смешанная неподвижная фаза “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД” обладает умеренно выраженной *пара/мета*-селективностью ( $\alpha_{p/m} = 1.03$ – $1.04$ ). Полученные данные о селективности исследуемой неподвижной фазы “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД” косвенно свидетельствуют о реализации инклюзионного комплексообразования “сорбат–макроцикл” при сорбции, что свидетельствует о том, что использование в качестве макроциклической добавки частично замещенного производного  $\beta$ -циклодекстрина  $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД с метильными заместителями малого объема позволяет уменьшить сольватацию ионная жидкость–макроцикл и обеспечить доступность полости макроцикла.

Несмотря на добавку  $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД смешанная неподвижная фаза остается достаточно полярной. Об этом свидетельствует оценка вкладов дополнительных (к дисперсионному для  $n$ -алканов) взаимодействий сорбатов с исследуемой смешанной неподвижной фазой ( $\Delta_{add}H$ ). Эту величину оценивали как разность энтальпий сорбции ( $\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$ )  $i$ -го сорбата и гипотетического  $n$ -алкана, имеющего то же значение поляризуемости молекул (рис. 3). Установлено, что для спиртов и ментола величины  $\Delta_{add}H$  составляют  $-(20$ – $30)$  кДж/моль, что соответствует энтальпии образования водородной связи, причем максимальными значениями характеризуются метанол и этанол. Следует также указать на то, что величины  $\Delta_{add}H$  для изомерных спиртов (точки 15, 17, 18) меньше, чем для спиртов нормального строения (точки 12, 13, 14, 16). Для полярных соединений (тетрагидрофуран, метилэтилкетон, пиридин, хлорбензол) определенный вклад в удерживание вносят ориентационные взаимодействия их молекул с компонентами смешанной неподвижной фазы. Величины  $\Delta_{add}H$  для терпеновых углеводов (точки 23–26, 29, 30) сопоставимы с аналогичными величинами для аренов (линия II), а энантиомеров ментола (точки 27, 28) – со спиртами (линия III). Таким образом, наряду с инклюзионным комплексообразованием в системе “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД” может реализоваться внешнесферное комплексообразование за счет специфических взаимодей-

**Таблица 1.** Величины удерживания и термодинамические характеристики сорбции неподвижной фазой “БМИБ–Ме<sub>2,6</sub>-β-ЦД”

№	Сорбат	$V_g^T$ , см <sup>3</sup> /г (100°С)	$-\Delta_{sp}\bar{H}_i^0$ , кДж/моль	$-\Delta_{sp}\bar{S}_i^0$ Дж/моль К	$\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$ , кДж/моль	$\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$ , Дж/моль К
1	<i>n</i> -Нонан	6.5 (6.3)	33.7	115	—	—
2	<i>n</i> -Декан	9.9 (9.7)	39.7	127	3	9
3	<i>n</i> -Ундекан	17.5 (17.3)	41.8	128	4.3	13
4	<i>n</i> -Додекан	23.0 (34.5)	45.1	135	7.8	19
5	Бензол	19.6 (16.5)	31.6	101	-0.3	-1
6	Толуол	26.3 (27.5)	35.3	108	-0.8	-2
7	Этилбензол	34.2 (35.0)	37.2	111	-1.5	-4
8	<i>o</i> -Ксилол	48.7 (52.5)	37.3	108	1	3
9	<i>m</i> -Ксилол	35.3 (36.0)	36.3	109	0.9	2
10	<i>p</i> -Ксилол	37.3 (36.7)	37.0	110	1	3
11	Хлорбензол	78.3 (84.0)	40.1	112	-1.6	-4
12	Метанол	138.7 (150.6)	37.4	99	-3.2	-49
13	Этанол	111.8 (123.5)	39.7	107	-5.2	-54
14	Пропанол-1	167.2 (182.6)	43.6	115	-5.9	-57
15	Пропанол-2	75.7 (84.4)	40.9	114	-4	-52
16	Бутанол-1	249.5 (288.1)	47.5	122	-4.2	-52
17	2-Метилпропанол-1	176.6 (201.0)	42.4	111	-1.4	-45
18	2-Метилпропанол-2	49.5 (56.0)	42.2	121	-4.2	-52
19	Метилэтилкетон	18.3 (19.3)	32.0	102	-1.3	-3
20	Тетрагидрофуран	11.8 (12.2)	30.5	101	-2.6	-6
21	Пиридин	119.0 (126.9)	38.5	104	-0.7	-2
22	Нитрометан	132.5 (138.2)	36.7	98	-31.2	-79
23	(+)-Камфен	215.5 (18.6)	44.2	114	-24.8	-43
24	(-)-Камфен	124.3 (18.6)	44.8	120	-25.4	-49
25	(+)-Лимонен	145.9 (32.5)	45.4	120	-28.9	-60
26	(-)-Лимонен	145.6 (32.5)	47.3	125	-30.8	-66
27	(+)-Ментол	1519.0	60.2	141	—	—
28	(-)-Ментол	1588.1	60.2	141	—	—
29	(+)-α-Пинен	98.0	44.8	122	—	—
30	(-)-α-Пинен	96.2	42.0	115	—	—

В скобках приведены значения удельного объема удерживания сорбатов на колонке с ионной жидкостью.

ствий с незамещенными ОН-группами макроцикла.

При сорбции органических соединений из газовой фазы циклодекстринсодержащими неподвижными фазами образование комплексов (кавитатов) “сорбат–макроцикл” приводит, как правило, к росту удерживания ( $V_g^T$ ) и, соответственно констант сорбции  $K_{sp}$  [17, 18]. Однако, как показано в работах [19, 20], при сильном изменении структуры матрицы (основного компонента сорбента) при внесении макроцикла (в том числе за счет проявления сольватационных эф-

фектов), комплексобразование “сорбат–макроцикл” может сопровождаться и уменьшением удерживания. В этих случаях установить наличие вклада комплексобразования в сорбцию можно лишь на основании косвенных данных, например, по появлению селективности к изомерам различного типа или сопоставляя термодинамические характеристики сорбции на колонках со смешанным сорбентом и исходной однокомпонентной неподвижной жидкой фазой.

Анализ данных, представленных в табл. 1, показывает, что изменение термодинамических функций сорбции при внесении макроциклическо-

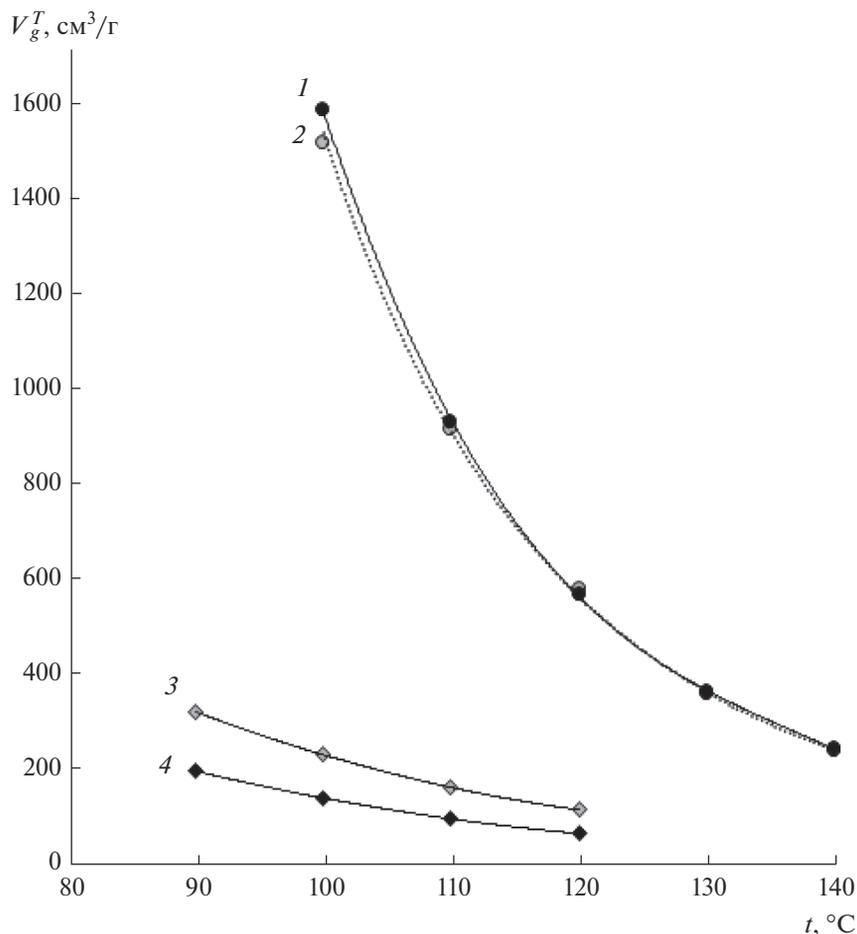
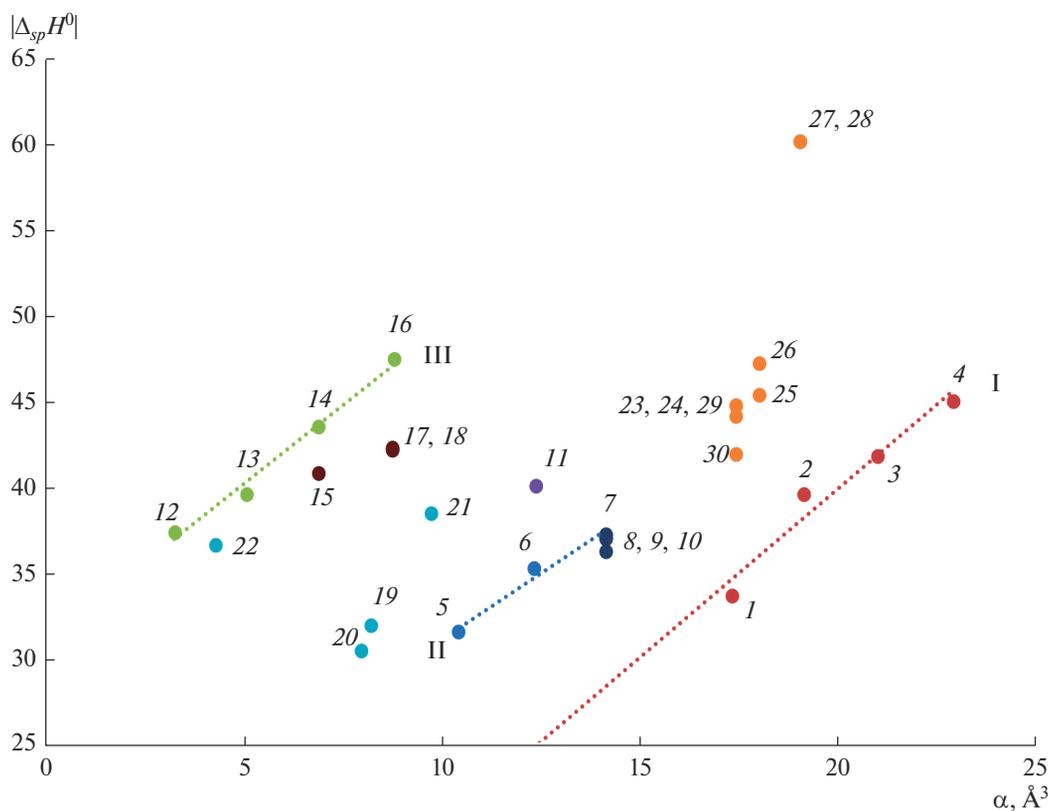


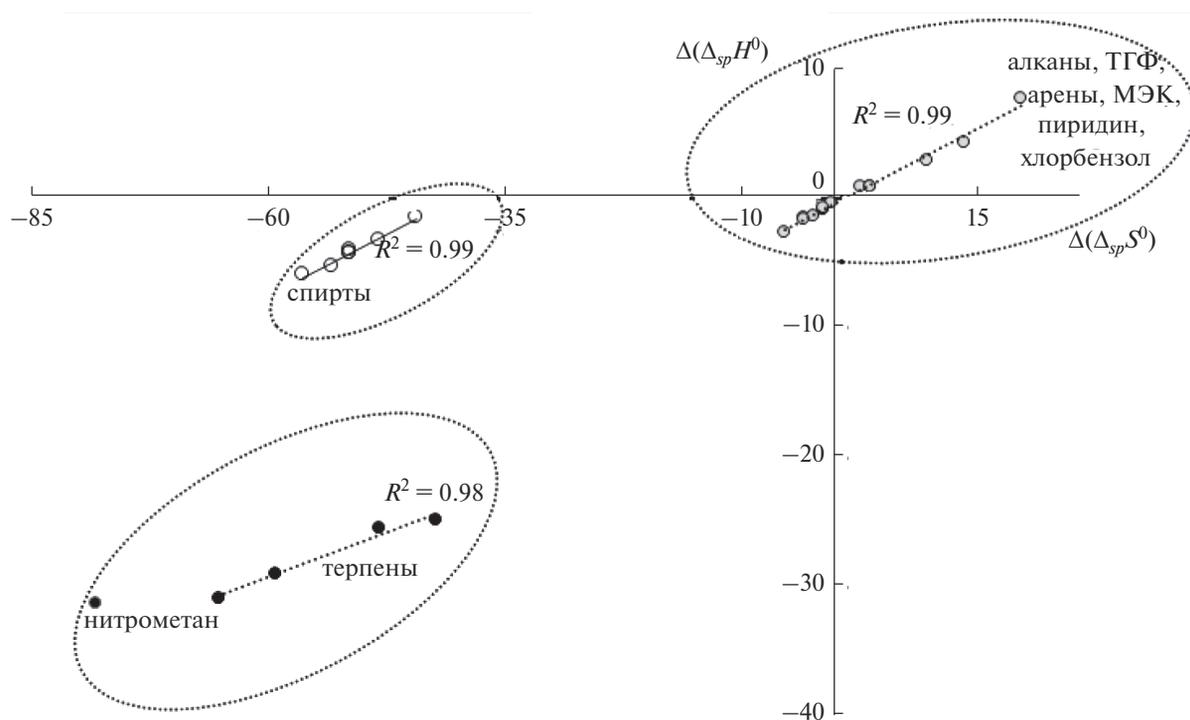
Рис. 2. Температурные зависимости оптических изомеров на колонке с сорбентом “БМИБ-Ме<sub>2,6</sub>-β-ЦД”: 1 – (–)-ментол, 2 – (+)-ментол, 3 – (+)-камфен, 4 – (–)-камфен.

го компонента в ионную жидкость зависит от природы сорбата, которая определяет преимущественный механизм взаимодействия с Ме<sub>2,6</sub>-β-ЦД. Для оценки энтальпийного и энтропийного вкладов, обусловленных процессом связывания молекул сорбата с макроциклом, рассчитывали величины  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$  и  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$ , также представленные в табл. 1. Построение зависимости  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$  от  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$  показало, что исследуемые сорбаты формируют три группы соединений, для которых, по-видимому, наблюдаются различия в механизмах удерживания и прочности комплексов “сорбат- макроцикл” (рис. 4). Так, спирты нормального и изо- строения образуют группу, характеризующуюся небольшими отрицательными значениями изменений энтальпии  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) < 0$  и энтропии  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) < 0$ . Такое поведение алканолов объясняется способностью к образованию водородной связи с незамещенными ОН-группами циклодекстрина и формированием преимущественно

внешнесферных ассоциатов “сорбат- макроцикл”. Так как спирты способны к осуществлению специфических взаимодействий и с исходной ионной жидкостью, то увеличение энтальпии сорбции (по модулю) за счет присутствия макроцикла не слишком велико. Для терпенов С<sub>10</sub>Н<sub>16</sub> и нитрометана наблюдается усиление межмолекулярных взаимодействий, приводящее к значительному увеличению экзотермичности сорбции ( $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0) \ll 0$ ), сопровождающейся сильным увеличением локализации при сорбции ( $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0) \ll 0$ ). Это свидетельствует о вхождении их молекул в полость макроцикла и образовании прочных комплексов включения. Остальная часть исследованных сорбатов на рис. 4 сгруппирована на общей линии, характеризующейся слабо положительными (*n*-алканы, арены) или слабо отрицательными значениями  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$  (хлорбензол, метилэтилкетон, тетрагидрофуран, пиридин). Есть основания полагать, что эта группа сорбатов вследствие своего небольшого размера и



**Рис. 3.** Зависимости  $|\Delta_{sp}\bar{H}_i^0|$  от поляризуемости  $\alpha$  молекул сорбатов на колонке с сорбентом “БМИБ–Ме<sub>2,6</sub>-β-ЦД” (нумерация сорбатов соответствует табл. 1): I – *n*-алканы, II – арены, III – *n*-алканола.



**Рис. 4.** Зависимости  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{H}_i^0)$  от  $\Delta(\Delta_{sp}\bar{S}_i^0)$  для исследованных сорбатов, полученные на колонке с сорбентом “БМИБ–Ме<sub>2,6</sub>-β-ЦД”.

формы молекул характеризуются слабым взаимодействием как со стенками полости, так и с внешними ОН-группами макроцикла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное исследование позволило установить, что использование в качестве матричного компонента неподвижной фазы ионной жидкости БМИБ, а в качестве хиральной макроциклической добавки частично замещенного производного  $\beta$ -циклодекстрина  $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД с метильными заместителями малого объема позволяет уменьшить сольватацию ионная жидкость – макроцикл и обеспечить доступность полости макроцикла для инклюзионного комплексообразования и возможность специфических взаимодействий молекул спиртов с незамещенными ОН-группами макроцикла. Исследованная система “БМИБ– $\text{Me}_{2,6}$ - $\beta$ -ЦД” в условиях газожидкостной хроматографии проявила себя как универсальная изомерселективная неподвижная фаза по отношению к структурным и оптическим изомерам неполярных и полярных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaur G., Kumar H., Singla M. // J. Molecular Liquids. 2022. V. 351. P. 118556.
2. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508.
3. Berthod A., Ruiz-Angel M.J., Carda-Broch S. // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 2.
4. Шапков М.В., Сидельников В.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 657.
5. Шапков М.В., Сидельников В.Н. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 1. С. 145.
6. Sarkar A. // J. Advanced Scientific Research. 2021. V. 12. № 4. P. 20.
7. Rabhi F., Hussard C., Sifaoui H. et al. // J. Molecular Liquids. 2019. V. 289. P. 111169.
8. Berthod A., He L., Armstrong D.W. // Chromatographia. 2001. V. 53. P. 63.
9. Boon Y.H., Raoov M., Zain N.N.M. et al. // Crit. Rev. Anal. Chem. 2017. V. 47(5). P. 454.
10. Huang K., Zhang X., Armstrong D.W. // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 5261.
11. Costa N., Matos S., Gomes da Silva M.D.R. et al. // ChemPlusChem. 2013. V. 78. P. 1466.
12. Davankov V.A., Onuchak L.A., Kudryashov S.Yu., Aru'tyunov Yu.I. // Chromatographia. 1999. V. 49. № 7/8. P. 449.
13. Онучак Л.А., Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. С. 1724.
14. Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. С. 107.
15. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. С. 1677.
16. Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Арутюнов Ю.И., Даванков В.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. С. 1493.
17. Skorka M., Asztemborska M., Zukowski J. // J. Chromatogr. A. 2005. V. 1078. P. 136.
18. Asztemborska M., Sybilska D., Nowakowski R., Perez G. // J. Chromatogr. A. 2003. V. 1010. P. 233.
19. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Воронина Е.Ю., Белюсова З.П. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 6. С. 912.
20. Онучак Л.А., Платонов В.И., Кураева Ю.Г. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 5. С. 879.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.723

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ  
НАНОАЛМАЗА ПОСЛЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ© 2022 г. Д. И. Ярыкин<sup>1, \*</sup>, В. Ю. Конюхов<sup>2, \*\*</sup>, Р. С. Гегова<sup>2</sup>, Б. В. Спицын<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, к. 4, Москва, 119071 Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
Миусская площадь, 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: primavera.trinitana@gmail.com

\*\*e-mail: volkon\_1@mail.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 10.08.2022 г.

В настоящей работе методом обращенной газовой хроматографии исследована гидрофильность наноалмаза (НА) с дополнительно окисленной поверхностью. Измерены удельные объемы удерживания  $V$  и дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции воды и гептана  $q_{st}$ . Установлено, что величины  $V$  воды и гептана на НА с окисленной поверхностью увеличились в 2–4 раза по сравнению с исходным детонационным НА. Дополнительное окисление увеличивает плотность (на единицу поверхности) функциональных групп, обеспечивая адсорбционное взаимодействие поверхности как с водой, так и с гептаном. Теплоты  $q_{st}$  для воды практически не изменились, а  $q_{st}$  гептана снижается по мере заполнения поверхности от  $-60.1$  до  $-33.0$  кДж/моль, что указывает на изменение природы адсорбционных центров, ответственных за удерживание гептана.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, наноалмазы, окисление, гидрофильность

**DOI:** 10.31857/S0044185622060213

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение фундаментальных и функциональных свойств НА и поиск его новых применений находится на стыке разных областей науки [1]. Уникальные свойства НА позволяют использовать его в качестве структурообразователя в различных материалах для улучшения их функциональных характеристик [2–5]. В последние годы произошло резкое возрастание числа работ по биомедицинскому использованию НА [6] и применению НА для адресной доставки лекарств [7].

НА представляет собой углеродную наноструктуру со средним размером индивидуальных частиц около 4.2 нм, в кристаллической решетке которых атомы расположены так же, как и в алмазе. Исследование поверхностных явлений НА имеет принципиальную важность, так как доля поверхностных атомов углерода составляет около 15% [8]. Внешне НА представляет собой светлосерый порошок, состоящий из агрегатов размером от десятков до тысяч нм [9, 10].

Порошки НА можно рассматривать как сложный по структурному и элементному составу материал, включающий разные формы углерода (80–88%), кислород (до 10%), азот (2–3%), водо-

род (0.5–1.5%) и несгораемый остаток (0.5–8.0%). При этом содержание  $sp^3$ -углерода составляет 90–97%, а  $sp^2$ -углерода 3–10% [11].

Воспроизводимое получение однородных по составу и строению поверхностных функциональных групп является одной из основных задач на пути получения перспективных наноматериалов. Начало работ по исследованию возможностей модифицирования было положено Саппоком и Бозэмом [12]. Значительный вклад в изучение свойств поверхности НА в зависимости от способа ее модифицирования внесен С.К. Гордеевым с сотр. [13, 14].

О физико-химических характеристиках поверхности (например, о ее гидрофильности или гидрофобности) можно судить по адсорбционным свойствам в отношении веществ различной полярности. Оперативным и достаточно точным методом для решения данной задачи является газовая хроматография [15, 16]. Исследование физико-химических свойств поверхности НА методом газовой хроматографии было начато еще О.Г. Ларионовым с сотр. [17, 18].

Обычно гидрофильность поверхности адсорбентов определяют, сравнивая дифференциаль-

**Таблица 1.** Массовые доли наиболее значимых элементов в образцах детонационного и окисленного НА по данным определения зольности и рентгенофлуоресцентного анализа

Элемент	Исходный детонационный НА	НА после обработки хлорной кислотой
Fe	$3.74 \pm 0.06$	$0.45 \pm 0.01$
Si	$1.16 \pm 0.18$	$0.79 \pm 0.11$
Ca	$0.50 \pm 0.03$	$0.11 \pm 0.01$
Ti	$0.41 \pm 0.02$	$0.41 \pm 0.02$
Cr	$0.15 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$
Cu	$0.05 \pm 0.01$	$0.04 \pm 0.01$

но-молярные теплоты адсорбции полярных  $q_n$  и неполярных  $q_h$  веществ. По отношению  $q_n/q_h$  можно сравнивать гидрофильности разных поверхностей между собой. Данная работа посвящена исследованию гидрофильности поверхности детонационного НА путем определения теплот адсорбции воды и гептана после дополнительного окисления НА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый НА получен детонационным методом (Марка УДА-СП, НП ЗАО “СИНТА”). Модифицирование поверхности НА состояло в его кипячении в хлорной кислоте (72 мас. %) с обратным холодильником в течение 3-х ч с последующим многократным промыванием дистиллированной водой и центрифугированием.

Массовая доля несгораемых примесей определена путем взвешивания на аналитических весах образцов до и после отжига при  $850^\circ\text{C}$  на воздухе до постоянной массы. Элементный состав зольного остатка определен с помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора металлов и сплавов “МетЭксперт” и пересчитан на состав образцов НА.

Адсорбционные свойства образцов НА изучали на хроматографе “Кристалл 5000” с катарометром в качестве детектора. Газ-носитель – гелий с объемной скоростью  $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Для сохранения на приемлемом уровне гидравлического сопротивления слоя исследуемый НА предварительно наносился на поверхность инертного носителя Флуоропак-80 (~5% от массы носителя), после чего помещался в хроматографическую колонку длиной 40 см и диаметром 3 мм. Затем в токе газ-носителя в колонку поочередно вводят воду (полярный адсорбат) и гептан (неполярный адсорбат). Выбор указанных веществ обусловлен тем, что их температуры кипения близки (~ $100^\circ\text{C}$ ) и время их удерживания  $\tau$  в колонке определяется преимущественно интенсивностью взаимодей-

ствия молекул с поверхностью адсорбента. Тем самым устраняется различие в  $\tau$  указанных веществ вследствие неравенства давления насыщенных паров [16]. Время удерживания  $\tau$  воды и гептана на используемом инертном носителе оказалось пренебрежимо мало по сравнению с  $\tau$  на адсорбенте с нанесенным НА. В предварительных опытах установлено, что увеличение массы НА в колонке  $m$  приводило к пропорциональному росту времени удерживания (т.е. отношение  $\tau/m$  оставалось практически постоянным). Это свидетельствует о том, что удерживание в колонке целиком обусловлено НА, а не носителем.

Изотермы адсорбции воды и гептана  $a = f(P)$  при различных температурах получены обработкой хроматографических пиков по стандартной методике [16]. На основе изотерм были определены изостеры в координатах  $\ln P$  в зависимости от  $1/T$  при постоянных значениях адсорбции  $a$  (степени заполнения поверхности  $\theta$ ). Для всех выбранных значений  $a$  опытные точки в указанных координатах группировались вдоль прямых, что позволило вычислить дифференциально-молярные изостерические теплоты адсорбции  $q_{st}$  при различных степенях заполнения поверхности  $\theta$ . Дифференциально-молярные теплоты адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе  $q_{max}$  определяли из приведенного удельного удерживаемого объема  $\ln V$  в зависимости от обратной температуры  $T^{-1}$  [16].

Данные ИК исследуемых образцов получены на спектрометре с Фурье преобразованием PERKIN ELMER System 2000 FT-IR в режиме диффузного отражения и представлены в диапазоне  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам определения массовой доли зольного остатка и рентгенофлуоресцентного анализа обработка детонационного НА хлорной кислотой приводит к существенному снижению содержания железа, кремния, кальция и хрома (табл. 1).

Сравнение удельных удерживаемых объемов  $V$  воды и гептана на НА с окисленной поверхностью с аналогичными величинами для исходного детонационного НА показывает, что дополнительное окисление поверхности привело к значительному увеличению  $V$  для обоих адсорбатов. Так, при  $120^\circ\text{C}$  на окисленном НА для воды  $V = 75 \text{ см}^3/\text{г}$ , а на исходном детонационном НА лишь  $31.2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Аналогичные соотношения  $V$  наблюдались и при других температурах, т.е. удерживаемые объемы возрастали более чем в 2 раза (при  $T < 110^\circ\text{C}$  хроматографические пики воды практически не детектировались). Еще в большей степени (~4 раза) увеличился  $V$  гептана по сравнению с объемом

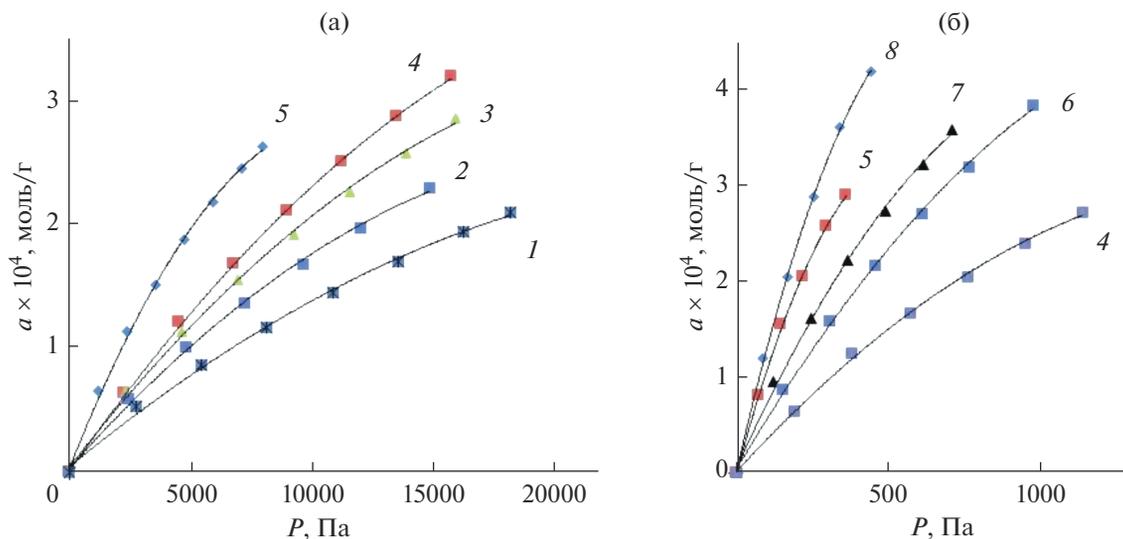


Рис. 1. Изотермы адсорбции воды (а) и гептана (б) на НА при различных температурах: 1 – 120, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 150, 5 – 180, 6 – 160, 7 – 170, 8 – 190 °С.

его удерживания на исходном детонационном НА. При этом температура, начиная с которой получены пики гептана, пригодные для расчетов, была 150 °С. Рост  $V$  на окисленном НА свидетельствует о том, что в процессе модифицирования поверхности увеличивается плотность функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана.

Изотермы адсорбции воды и гептана при различных температурах, полученные из хроматографических данных, приведены на рис. 1. В обоих случаях это изотермы 1-го типа, и они могут быть описаны уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра. Для проверки этого предположения полученные данные были представлены в линейных координатах:  $1/a = f(1/T)$  (см. рис. 2).

При всех температурах и для воды, и для гептана экспериментальные точки группировались вдоль прямых, при этом полученные линии близки к пересечению в общей точке на оси ординат, соответствующей  $1/a_\infty$  (рис. 2). Это позволило из отрезка на оси ординат и тангенса угла наклона прямых вычислить константы изотермы Лэнгмюра  $a_\infty$  и  $b$ .

Полученные значения  $b$  – констант адсорбционного равновесия при различных температурах для обоих исследуемых адсорбатов приведены в координатах  $\ln b = f(1/T)$  (рис. 3). Экспериментальные точки и для воды и для гептана группировались вдоль прямой. Это позволило из тангенса угла наклона определить средние (в исследуемом интервале  $\theta$  и в предположении применимости к полученным опытным данным изотермы Лэнгмюра) дифференциально-молярные теплоты ад-

сорбции  $q_{st}$ . Они оказались равными –29.6 кДж/моль для воды и –50.6 кДж/моль для гептана.

Изостеры адсорбции, вычисленные из изотерм адсорбции, приведенных на рис. 1, для воды оказались практически параллельными друг другу. Это означает постоянство дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции при увеличении степени заполнения поверхности  $\theta$ . Можно предположить, что на поверхности НА присутствуют функциональные группы, с которыми молекулы воды взаимодействуют с одинаковой энергией, например –ОН группы. И по мере заполнения поверхности  $q_{st}$  остается постоянной. Из тангенса угла наклона прямых рассчитали  $q_{st}$ , их значения практически одинаковы для различных  $\theta$  и равны –28.0 кДж/моль.

В случае гептана изостеры адсорбции при различных  $\theta$  не параллельны друг другу и теплоты  $q_{st}$ , найденные из тангенсов их угла наклона, снижаются с увеличением степени заполнения поверхности от –60.1 до –51.4 кДж/моль. Это свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности НА к неполярному гептану. По всей вероятности, на поверхности НА присутствует несколько видов функциональных групп, взаимодействующих с гептаном с разной энергией. По мере заполнения поверхности молекулы гептана последовательно переключаются с групп с большей энергией адсорбции на группы с меньшей энергией адсорбции, при этом теплоты  $q_{st}$  снижаются.

Представляло интерес определить  $q_{max}$  при максимальной концентрации воды и гептана в газовой фазе, т.е. при максимально возможных в опытах  $\theta$ . На рис. 4 представлены данные по зави-

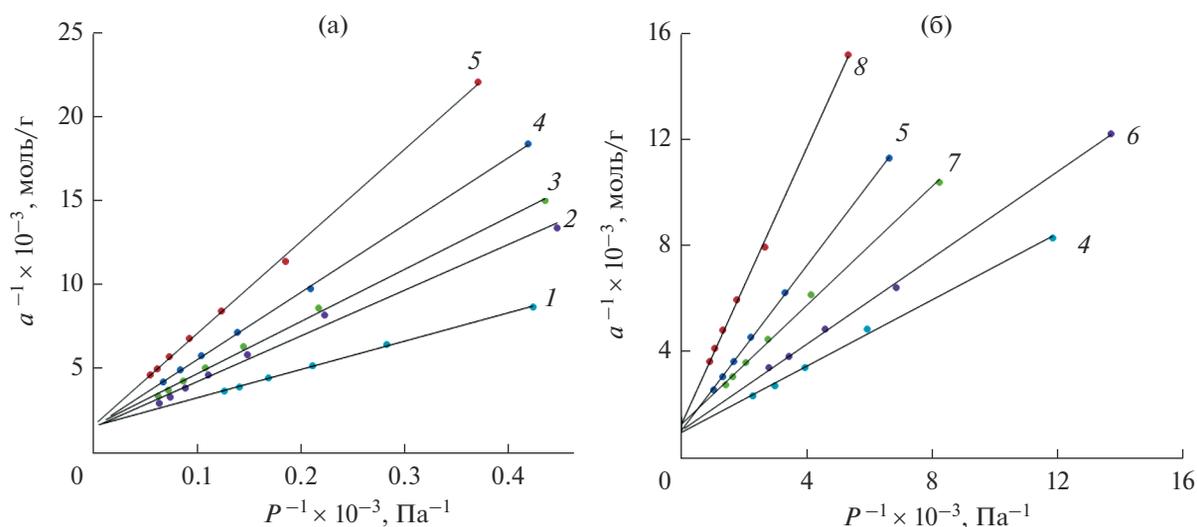


Рис. 2. Изотермы адсорбции воды (а) и гептана (б) на НА в линейных координатах изотермы Лэнгмюра при различных температурах: 1 – 120, 2 – 130, 3 – 140, 4 – 150, 5 – 180, 6 – 160, 7 – 170, 8 – 190°C.

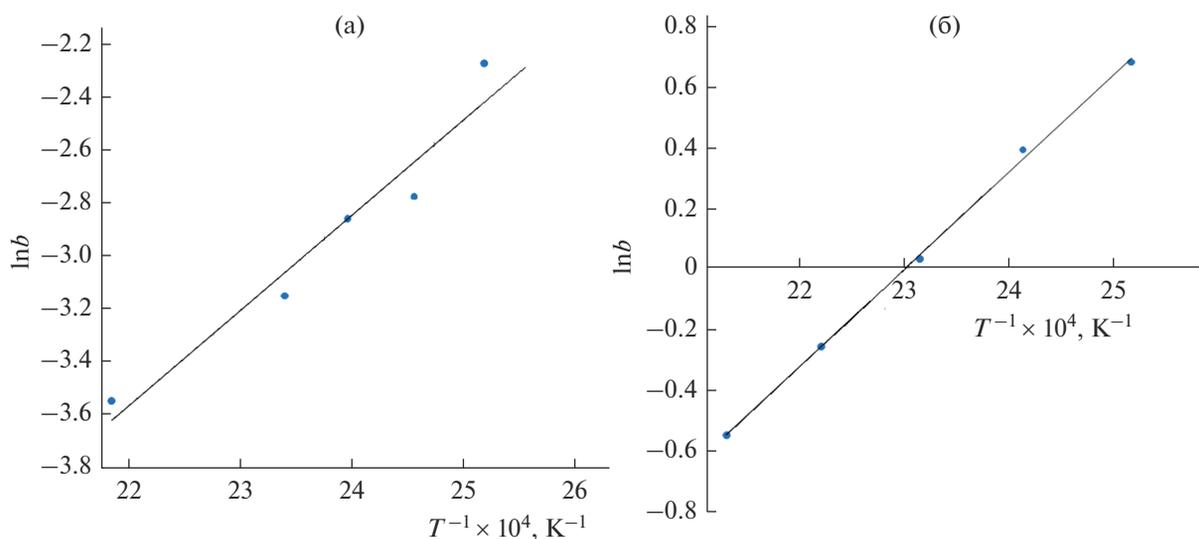


Рис. 3. Зависимость адсорбционного коэффициента  $b$  от температуры  $T$  в линейных координатах изобары Вант-Гоффа: (а) для воды, (б) для гептана.

симости приведенного удельного объема  $V$  воды и гептана от температуры в координатах  $\ln V$  от  $1/T$ . Опытные точки в указанных координатах, в согласии с теорией, группируются вдоль прямых. Это позволило из тангенса угла наклона прямых вычислить  $q_{\max}$ . Они оказались равными  $-30.8$  для воды и  $-33.0$  кДж/моль для гептана.

Сравнение полученных значений  $q_{\max}$  с найденными ранее для НА показало, что в случае воды  $q_{\max}$  практически не изменилось (было  $-31.6$  кДж/моль). Таким образом, дополнительное окисление поверхности НА не изменяет природы адсорбцион-

ных центров, ответственных за удерживание воды, но повышает их поверхностную концентрацию.

В случае гептана, теплота  $q_{\max}$  зависит от  $\theta$ , изменяясь при этом в широком интервале от  $-60.1$  до  $-33.0$  кДж/моль. Т.е. дополнительное окисление изменило природу поверхностных групп, ответственных за адсорбцию гептана, и существенно увеличило их поверхностную концентрацию.

По данным Фурье-ИК спектроскопии интенсивность сигналов, соответствующих колебаниям карбонильной и гидроксильной групп значительно выше у НА с дополнительно окисленной поверхностью в сравнении с исходным НА. Так-

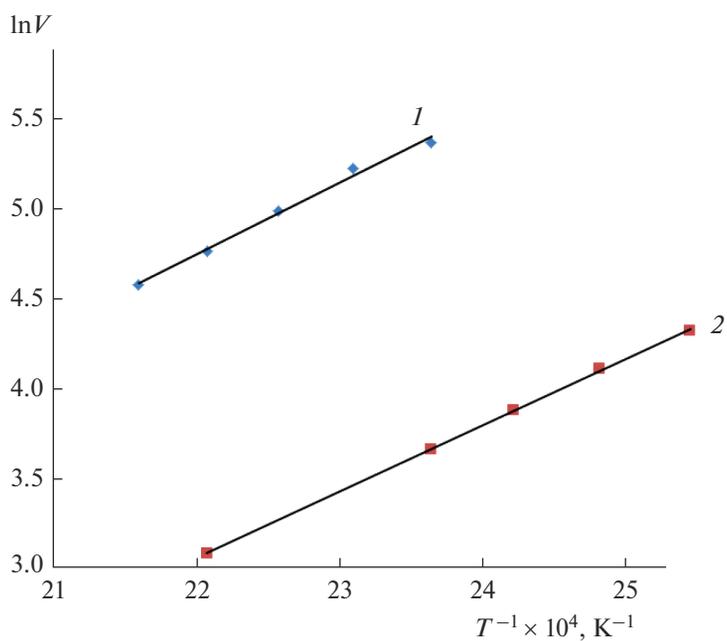


Рис. 4. График зависимости приведенного удельного объема удерживания от температуры: 1 – для гептана, 2 – для воды.

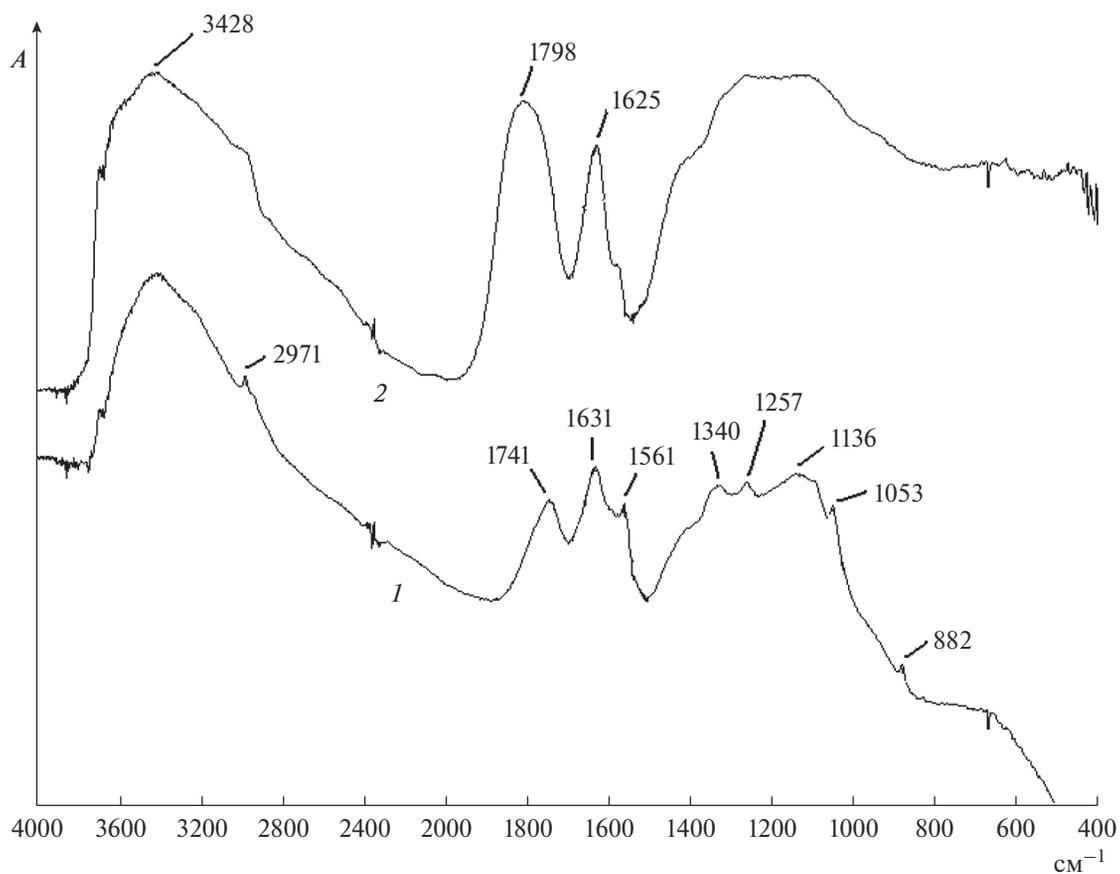


Рис. 5. Спектры Фурье-ИК в режиме диффузного отражения для 1-исходного детонационного НА, 2-НА с дополнительно окисленной поверхностью.

же наблюдается смещение этого сигнала в более коротковолновую область: с 1741 до 1798 см<sup>-1</sup>. Карбонильный фрагмент может не только выступать в качестве самостоятельной альдегидной или кетонной группы, но и являться частью карбоксильной группы. Таким образом, полученные данные могут указывать не только на окисление гидроксильных групп до альдегидных и кетонных, но и на образование карбоксильных групп на поверхности НА.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства поверхности НА после ее дополнительного окисления по отношению к воде и гептану.

Установлено существенное увеличение удельного объема удерживания (в 2–4 раза) воды и гептана по сравнению с исходным НА, что указывает на рост плотности функциональных групп (на единицу поверхности), ответственных за адсорбцию (удержание) как воды, так и гептана.

Дифференциально-молярная изостерическая теплота адсорбции воды при дополнительном окислении поверхности практически не изменилась, а  $q_{st}$  гептана уменьшается по мере заполнения поверхности. Что связано с изменением природы адсорбционных центров, ответственных за адсорбцию неполярных веществ.

Найденные изостер адсорбции  $q_{st}$  для воды близки друг к другу и  $q_{max}$  при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе, это свидетельствует об энергетической однородности поверхности НА по отношению к воде.

Таким образом, гидрофильность поверхности НА при дополнительном окислении повысилась, если судить о ней по соотношению теплот адсорбции при максимальной концентрации адсорбата в газовой фазе  $q_{max}$ , но практически не изменилась, если судить по соотношению дифференциально-молярных изостерических теплот адсорбции  $q_{st}$ .

Авторы выражают благодарность А.М. Горбуну за проведение анализа методом Фурье-ИК спектроскопии в режиме диффузного отражения и П.Ю. Климонову за проведение рентгенофлуоресцентного анализа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687.
2. Долматов В.Ю. // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 77.
3. Торопов А.Д., Детков П.Я., Чухаева С.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. № 3. С. 14.
4. Тимошков Ю.В. и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т. 7. № 2. С. 20.
5. Долматов В.Ю., Буркат Г.К. // Сверхтвердые материалы. 2000. № 1. С. 84.
6. Jariwala D.H., Patel D., Wairkar S. // Mater. Sci. Eng. С. 2020. V. 113. P. 110996.
7. Uthappa U.T. et al. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. V. 60. P. 101993.
8. Spitsyn V.V. et al. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 296.
9. Кулакова И.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 621.
10. Сакович Г.В., Губаревич В.Д., Бадаев Ф.З. // ДАН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 402.
11. Губаревич Т.М. и др. // ЖПХ. 1993. Т. 66. С. 1882.
12. Sappok R., Voehm H.-P. // Carbon. 1968. V. 6. P. 283.
13. Смирнов Е.П., Гордеев С.К., Кольцов С.И., Алесковский В.Б. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 11. С. 2572.
14. Гордеев С.К., Смирнов Е.П. // Коллоидный журн. 1982. Т. 44. № 3. С. 554.
15. Конюхов В.Ю. // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 4. С. 563.
16. Конюхов В.Ю. Хроматография. М.: Лань, 2012. 223 с.
17. Белякова Л.Д. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 66.
18. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 283.