



## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

### Материалы конференции «ИОНИТЫ-2010»\*

УДК 549.67:665.112.1

#### Иммобилизация фенилаланина на кислотнo - активированном клиноптилолитовом туфе

До Тхи Лонг, Котова Д.Л., Крысанова Т.А.,  
Болотова М.С., Долгополова Э.А.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Бекетов Б.Н

*Тюменская государственная медицинская академия*

Поступила в редакцию 24.05.2010 г.

#### Аннотация

Изучена сорбция ароматической аминокислоты фенилаланина на активированном 5 М раствором HCl клиноптилолитовом туфе при температуре 295 К и pH = 5,9. Установлено, что кислотная активация природного сорбента приводит к значительному возрастанию его сорбционного параметра по отношению к фенилаланину. Предложены механизмы взаимодействия в исследуемой системе кислотнo-активированный клиноптилолитовый туф – водный раствор ароматической аминокислоты.

**Ключевые слова:** сорбция, кислотная активация, клиноптилолитовый туф, фенилаланин

The sorption of the aromatic amino acid phenylalanine is studied on activated by 5 M HCl solution clinoptilolite tuff in the temperature 295 K at pH = 5,9. The acid activation of natural sorbent leads to a significant increase in its sorption capacity for phenylalanine. The mechanisms of interaction between the solute and clinoptilolite tuff are suggested.

**Keywords:** sorption, acid activation, clinoptilolite tuff, phenylalanine

#### Введение

В настоящее время особый интерес вызывает исследование механизма закрепления аминокислот на неорганических носителях, в которых цвиттерлиты придают определенную биологическую функциональность неорганической матрице. Известно, что высокодисперсный кремнезем хорошо сорбирует белки, аминокислоты [1-4]. Также имеются данные о твердофазовом взаимодействии природного цеолита с аминокислотами [5]. Однако в литературе не обнаружены сведения о сорбции аминокислот из водных растворов на цеолитсодержащем туфе, основной фазой которого является клиноптилолит. Цель данной работы - изучение влияния кислотной

\* материалы конференции публикуются в журнале с 4 выпуска 2010 года по 1 выпуск 2011 года в разделе «Краткие сообщения»

активации на сорбционную способность клиноптилолитового туфа по отношению к фенилаланину.

## Эксперимент

Исследуемый природный сорбент Люльинского месторождения представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которого является клиноптилолит ( $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7\text{O}_{79}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) (68%) [6]. Клиноптилолитовый туф прошел клиническое испытание и рекомендуется в качестве энтеросорбента «Климонт». В работе использовали фенилаланина производства фирмы «Reanal» (Венгрия), классификации «ч.д.а.».

Сорбцию ароматической аминокислоты на неорганическом носителе с фракцией 0,02 – 0,06 мм проводили в статических условиях методом переменных концентраций [7] при температуре 295 К из водных растворов с  $\text{pH} = 5,9 \pm 0,1$ , где фенилаланин присутствовал в виде цвиттерионов. Кислотную активацию клиноптилолитового туфа осуществляли обработкой сорбента 5М соляной кислотой [8].

В работе использовали следующие методы: спектрофотометрия (СФ-56), ИК-спектроскопия (Spekord 75 IR), пламенная фотометрия, титриметрия, рентгенофазовый анализ (ДРОН 4-07 на  $\text{CoK } \alpha$ -излучении), и электронная микроскопия (JSM-6380LV).

## Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные указывают на значительное различие в сорбционных свойствах исходного и активированного сорбента по отношению к фенилаланину (рис.1). Следует отметить, что закрепление аминокислоты на неорганическом носителе не приводит к вытеснению обменных катионов. Можно предположить, что адсорбция ароматической аминокислоты на исходном образце происходит в основном на поверхности и в больших каналах сорбента за счет электростатических сил и образования водородных связей [9,10].

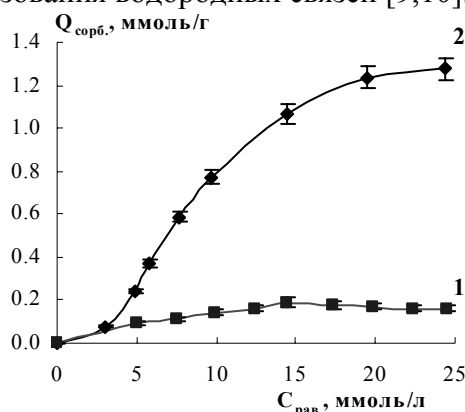


Рис. 1. Изотерма сорбции цвиттерионов фенилаланина на исходном (1) и активированном 5 М HCl (2) клиноптилолитовом туфе

Согласно литературным данным [11], кислотная активация цеолитсодержащих туфов включает три этапа: декатионирование, деалюминирование каркаса сорбента и образование кремнекислородной фазы. При обработке исследуемого клиноптилолитового туфа 5,0 М раствором соляной кислоты наблюдается вынос обменных катионов калия, натрия и кальция и деалюминирование. Происходит

увеличение соотношения Si/Al, что отражается на ИК спектре в смещении полос поглощения, характерных для колебаний цепочек чередующихся тетраэдров SiO<sub>4</sub> и AlO<sub>4</sub> в высокочастотную область [12]: 453 → 459 см<sup>-1</sup>, 569 → 579 см<sup>-1</sup>, 777 → 793 см<sup>-1</sup>, 1032 → 1072 см<sup>-1</sup>. Проявляется интенсивная полоса поглощения при 3754 см<sup>-1</sup>, характерная для колебаний свободных силанольных групп, что указывает на их образование при деалюминировании[3].

Согласно данным рентгенофазового исследования кислотная обработка туфа 5M HCl не приводит к изменению его кристалличности. На дифрактограмме отмечается отсутствие некоторых линий, отличающих клиноптилолит, при межплоскостных расстояниях d(020) = 8,95 (100%), d(200) = 7,93 (13%), d(20-1) = 6,78 (9%), d(31-1) 5,24 (10%), и появление линий, относящихся к структуре филлипсита при d(011) = 6,42 (17%), d(10-2) = 4,29 (10%), d(012) = 3,48 (4%), d(32-1, 32-2)=2,929 (15%) [13]. Можно полагать, что в результате деалюминирования частично происходит переход от одного типа вторичной структурной единицы (комплекс 4-4-1, единица T<sub>10</sub>O<sub>20</sub>) для клиноптилолита в другой (одинарное 4-членное кольцо S4R) для филлипсита.

Влияние кислотной активации проявляется в увеличении сорбционной способности клиноптилолитового туфа по отношению к цвиттерионам фенилаланина в 6 раз (рис.1). Этот эффект, по-видимому, является результатом расширения входных окон и каналов сорбента, изменения химической природы адсорбционных центров и удельной поверхности сорбента в процессе деалюминирования. Такое состояние вызвано изменением взаимного расположения алюмокислородных и кремнекислородных тетраэдров остова [11] и образованием новых силанольных групп [14], которые способны взаимодействовать с цвиттерионами фенилаланина по различному механизму связывания (рис.2).

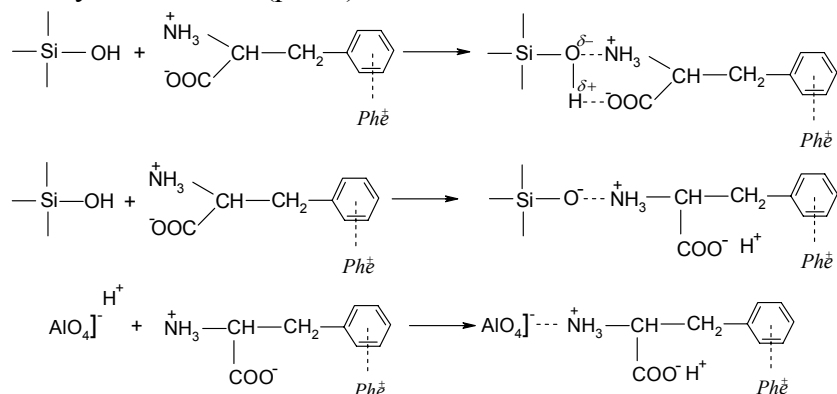


Рис. 2. Механизм взаимодействия цвиттерионов фенилаланина с активными центрами неорганического носителя

На закрепление фенилаланина в матрице активированного сорбента указывают дополнительные полосы поглощения. Интенсивные полосы в области 1200-1420 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к деформационным колебаниям связи O-H и валентным колебаниям связи C-O карбонильной группы [15], что является подтверждением предложенного механизма. Максимум при 1760 см<sup>-1</sup> характеризует колебания C=O группы. Полосы поглощения при 3128 и 1656 см<sup>-1</sup> относятся к валентным и деформационным колебаниям NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-группы. В области 1100-1190 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания C-N группы. Маятниковым колебаниям метиленовой группы – CH<sub>2</sub> соответствует максимум при 770 см<sup>-1</sup>. Колебания бензольного кольца отмечаются на спектре при 1606, 1580, 1492 см<sup>-1</sup>. Образование ассоциатов фенилаланина за счет стэкинг-взаимодействия проявляется на ИК спектрах в смещении максимума полосы

поглощения, характерной для колебаний бензольного кольца в коротковолновую область спектра (от  $3070 - 3050 \text{ см}^{-1}$  к  $3050-3040 \text{ см}^{-1}$ ).

Согласно данным электронной микроскопии сорбция фенилаланина на кислотнoактивированном туфе проявляется в уменьшении количества пор большого размера. Полученные результаты позволяют предположить, что закрепление аминокислоты происходит как на поверхности, так и в порах кислотнoактивированного сорбента. Цвиттер-ионы фенилаланина проникая в расширенные кислотной активацией поры, замещают доступные обменные катионы, что приводит к незначительному увеличению кислотности равновесного раствора по сравнению с исходным. Величина максимальной ионообменной емкости по ионам фенилаланина мала ( $0,10 \text{ ммоль/г}$ ) и составляет только  $5,2 \%$  от полной обменной емкости, определенной по ионам аммония.

На рис.3 приведена зависимость коэффициента распределения ароматической аминокислоты от равновесной концентрации раствора. Максимальное значение коэффициента распределения для фенилаланина достигается при сорбции из раствора аминокислоты с концентрацией  $10,0 \text{ ммоль/л}$ .

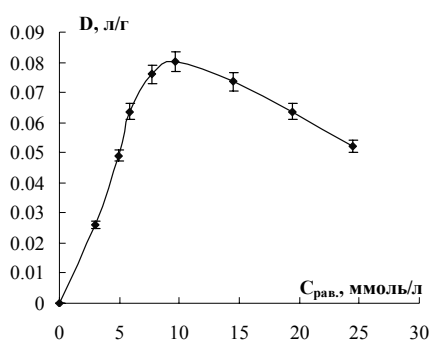


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения ароматической аминокислоты от равновесной концентрации раствора

## Заключение

Установлено, что кислотная активация приводит к существенному возрастанию сорбционного параметра клиноптилолитового туфа (в 6 раз) по отношению к фенилаланину. Сорбция фенилаланина на природном сорбенте определяется различными типами взаимодействия, как на поверхности, так и в порах кислотнoактивированного сорбента.

## Список литературы

1. Хохлова Т.Д., Никитин Ю.С. Адсорбция белков на осажденном высококремнеземе и силикагеле // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия – 2005. - Т.46. №4. – С. 227–230.
2. Власова Н.Н., Головкова Л.П., Севериновская О.В. Адсорбция комплекса билирубина с альбумином на поверхности высокодисперсного кремнезема // Коллоидный журнал – 2005. - Т. 67. №6 – С. 748–752.
3. Белякова Л.А., Варварин А.М., Хора А.В. Адсорбция  $\beta$ -циклодекстрина на поверхности высокодисперсных кремнезёмов // Журн. физич. химии – 2005. – Т.79. №2 – С.304–307.

4. Власова Н.Н., Головкова Л.П. Адсорбция аминокислот на поверхности высокодисперсного кремнезема // Коллоидный журнал. – 2004. – Т.66, № 6. – С.733–738.
5. Акимбаева А.М. Твердофазное взаимодействие природного цеолита с аминокислотой // Журнал физич. химии. – 2008. – Т. 82, №2. – С. 387–389.
6. Черенкова Ю.А. и др Сорбционные и физико-химические свойства цеолита приполярного Урала Югры // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2006. – Т.6. вып. 6. Ч.4. – С.1455–1459.
7. Полянский Н.Г., Горбунов В.Г., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. –М.: Химия, 1976.–208с.
8. Акимбаева А.М., Ергожин Е.Е. Механохимическое модифицирование природного цеолита эпоксидной смолой // Химия и химическая технология. – 2006. – Т.49. №6. – С. 126–128.
9. Parida S.K., Dash S., Patel S. Mishra B.K. Adsorption of organic molecules on silica surface// Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. - V.121. – P.77-110.
10. You C. C., De M., Han G., Rotello V.M. Tunable Inhibition and Denaturation of  $\alpha$ -Chymotrypsin with Amino Acid-Functionalized Gold Nanoparticles// J. Am. Chem. Soc. – 2005. - V. 127. – P. 12873.
11. Акимова М.К. Влияние кислотной и щелочной активации на сорбционно-структурные свойства глин: дис. канд. хим. наук: 020001: защищена 22.04. 1973: утверждена 01.08.1973 – М.,1973г.–340с.
12. Комаров В.С. и др. Исследование физико-химических свойств и механизма образования фероцианид-алюмосиликатных сорбентов // Журнал неорганической химии – 1994. – Т.39. № 3. С. 378–380.
13. A.S.T.M. Diffraction Data Cards, 1995.
14. Шапкин Н.П. и др. Химическая модификация природного цеолита хитозаном // Химия и химическая технология. – 2003. – Т.46. №2. – С.101-104.
15. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии – М. : Высш. школа, 1971. – 264 с.

---

**До Тхи Лонг** – аспирант химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Котова Диана Липатьевна** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Крысанова Татьяна Анатольевна** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Болотова Марина Сергеевна** – студентка химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж

**Бекетов Борис Никандрович** – д.ф.н., профессор, Тюменская государственная медицинская академия

**Долгополова Эмма Александровна** – к.х.н., старший научный сотрудник Ц.К.П.Н.О., Воронежский государственный университет, Воронеж

**Do Thi Long** – The postgraduate student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh, e-mail: longdt83@mail.ru

**Kotova Diana L.** – Dr. Sci. (Chemistry), professor, of Department of analytical chemistry, The Voronezh State University, Voronezh

**Krisanova Tatyana A.** – Cand. Sci., (Chemistry), associate professor, Department of Analytic Chemistry, Voronezh State University, e-mail: [kris\\_SL\\_TN@mail.ru](mailto:kris_SL_TN@mail.ru)

**Bolotova Marina S.** – the student of chemical faculty, The Voronezh State University, Voronezh

**Beketov Boris N.** – Dr. Sci. (Pharmacy), professor, Tyumen State Medical Academy

**Dolgopolova Emma A.** – senior researcher Center of Collective Use of Scientific Equipment, The Voronezh State University, Voronezh

---

УДК 577.112.3:542.64

## Стационарный диализ с профилированной сульфокатионообменной мембраной смеси фенилаланина с дигидрофосфатом калия

Воробьева Е.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Чегерева К.Л.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.

---

### Аннотация

Показана возможность использования диализа с профилированной катионообменной мембраной в водородной форме как метода разделения смеси аминокислоты и минерального компонента. Установлена избирательность переноса аминокислоты через ионообменную мембрану при стационарном диализе ее смеси с минеральным компонентом. Показано, что сопряжение потоков приводит к уменьшению скорости массопереноса как аминокислоты, так и минерального компонента.

**Ключевые слова:** фенилаланин, диализ, катионообменная мембрана

The possibility of utilization dialysis with profiled cation-exchange membrane in hydrogen form as unreactant method of separation of the mixture of amino acid and mineral component was shown. The election transfer of amino acid through ion-exchange membrane by stationary of dialysis their mixture with mineral component was established. It was shown that conjunction fluxes are resulted to decrease velocity mass transfer both amino acid and mineral component.

**Keywords:** phenylalanine, dialysis, cation-exchange membrane

---

### Введение

В результате биохимического синтеза аминокислот штаммами бактерий, которые питаются сахарами с добавками минеральных компонентов, полученный продукт содержит кроме аминокислот также минеральные компоненты и сахара [1]. Поэтому на одной из стадий биохимической технологии возникает проблема выделения аминокислот из смеси с сахарами и минеральными электролитами. Для ее решения применяют ионный обмен и мембранные методы [2-8]. При извлечении аминокислот ионным обменом возникает необходимость в проведении химической регенерации ионообменников кислотами и щелочами, которая приводит к загрязнению окружающей среды, а обратный осмос и электродиализ требует затрат электрической энергии. В связи с этим диализ, проводимый без затрат химических реагентов и не требующий иных расходов электричества, кроме прокачивания растворов, представляется почти идеальным. Препятствием на пути его внедрения является низкая скорость диффузии вещества через мембрану. Для ее увеличения необходимо использование дополнительных эффектов, в частности, ускорения транспорта аминокислот применением катионообменной мембраны в водородной форме («эффект облегченного переноса») [9-11] и гидродинамической интенсификации. При изучении возможности гидродинамической интенсификации диализа рекомендованы гетерогенные катионообменные мембраны в водородной форме с геометрически неоднородной профилированной поверхностью [12, 13].

## Эксперимент

В качестве объектов исследования выбрали сульфокатионообменную мембрану МК-40П с геометрически неоднородной поверхностью, неполярную ароматическую аминокислоту фенилаланин ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропановая кислота) и дигидрофосфат калия. Мембраны готовили в соответствии с общепринятой методикой [14], а затем переводили в требуемую ионную форму – водородную. Диффузия фенилаланина через мембрану проводилась из нейтральных растворов, в которых аминокислота находилась в виде биполярных ионов. Растворы аминокислоты готовили из реактивов, имеющих классификацию «ч.д.а.».

Изучение стационарной диффузии фенилаланина и дигидрофосфата калия через профилированную ионообменную мембрану МК-40П выполняли с использованием двухкамерной ячейки для диализа. Ее корпус изготовлен из органического стекла и собран из двух блоков-секций, зажатых между двумя основаниями. Рабочая высота мембраны составляла 4,3 см, расстояние от мембраны до параллельной ей стенки кюветы составляло 0,6 см, ширина рабочей части мембраны 1,8 см. Исследуемый раствор подавали с помощью регулируемых зажимов в одну из секций (1), а через смежную приемную секцию (2) пропускали дистиллированную воду. Измерение скоростей подачи раствора осуществлялась на выходе из секций объемным методом. Скорость подачи исследуемых растворов составляла  $4,5 \cdot 10^{-2}$  см/с, а воды –  $5,8 \cdot 10^{-3}$  см/с. Выбор скоростей обусловлен необходимостью получения воспроизводимых результатов при контроле изменения концентрации компонентов в секциях ячейки. Концентрации аминокислот определяли методом абсорбционной спектроскопии, концентрацию дигидрофосфата - методом фотоколориметрии.

Достижение стационарного состояния определялось по постоянству концентрации исследуемых веществ в приемной секции 2.

## Обсуждение результатов

Сравнительным анализом экспериментальных данных по диффузионному переносу фенилаланина и дигидрофосфата калия через мембрану МК-40П из индивидуальных и смешанных эквимольных растворов установлено сопряжение потоков при диализе аминокислоты с минеральным компонентом (рис. 1).

Поток из индивидуального раствора фенилаланина через катионообменную мембрану МК-40П превышает поток из индивидуального раствора электролита вследствие эффекта ускоренного транспорта биполярных ионов аминокислоты, образующих с противоионами водорода катионы [9-11]. Анализ сопряженных потоков показал, что присутствие минерального компонента уменьшает поток аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану (рис. 1а), а присутствие фенилаланина в растворе, в свою очередь, оказывает подавляющее влияние на массоперенос дигидрофосфата калия через мембрану в водородной форме.

Различная природа компонентов и взаимное влияние потоков привело к тому, что диффундирующие из эквимольной смеси фенилаланин и дигидрофосфат калия в растворе, выходящем из приемной секции диализной ячейки, имеют различающиеся концентрации. В качестве критерия эффективности разделения двух компонентов в мембранных процессах принят фактор разделения  $S_F$ , который определяется как отношение концентраций вытекающих растворов из приемной секции  $C_2$  к поступающим в исходную секцию  $C_1$ :

$$S_F = \frac{C_2(\text{Phe})}{C_2(\text{KH}_2\text{PO}_4)} \cdot \frac{C_1(\text{Phe})}{C_1(\text{KH}_2\text{PO}_4)} \quad (1)$$

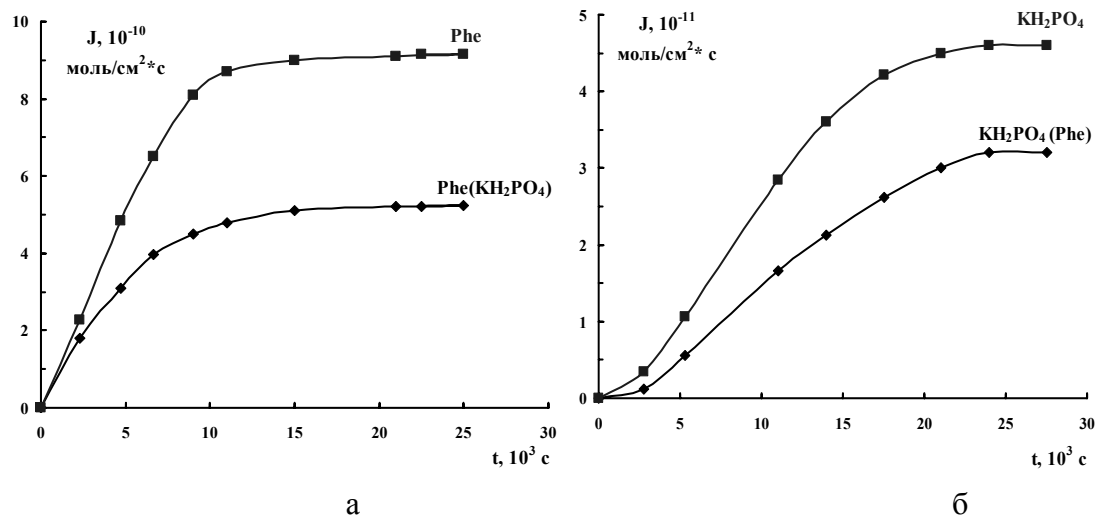


Рис.1 Потоки фенилаланина (а) и дигидрофосфата калия (б) при диффузии через мембрану МК-40П в водородной форме из индивидуальных растворов и эквимольной смеси  $C_0(\text{Phe})=C_0(\text{KH}_2\text{PO}_4)=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$

Зависимость фактора разделения аминокислоты и электролита от времени при их совместной диффузии через профилированную мембрану МК-40П в водородной форме представлена на рис. 2.

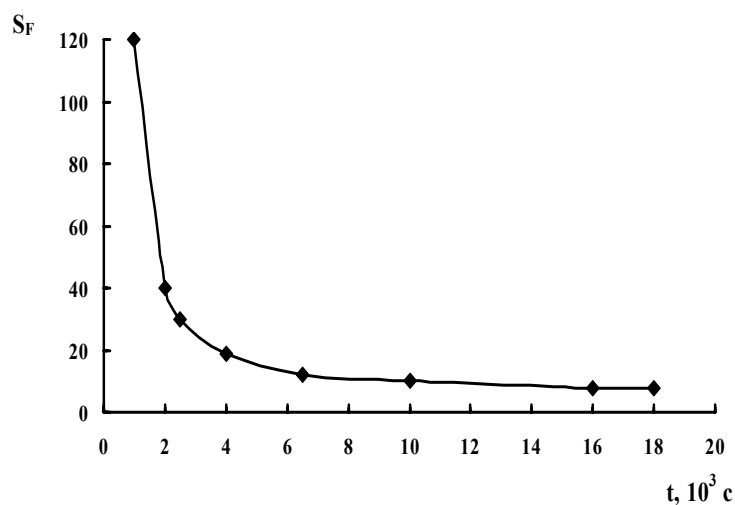


Рис. 2 Кинетическая зависимость фактора разделения фенилаланина и дигидрофосфата калия при диализе эквимольной смеси  $C_0(\text{Phe})=C_0(\text{KH}_2\text{PO}_4)=2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$

Максимальная эффективность разделения наблюдалась вначале процесса, когда поток электролита вследствие доннановского ограничения был еще мал. Затем конкуренция аминокислоты и минерального компонента приводила к уменьшению эффективности разделения со временем. Однако при диализе эквимольных растворов величина фактора разделения оставалась достаточно высокой  $S_F = 7,5$ .



## Заключение

Исследован сопряженный транспорт фенилаланина и дигидрофосфата калия через профилированную сульфокатионообменную мембрану, моделирующий процесс извлечения аминокислоты из смесей с неизрасходованными при микробиологическом синтезе минеральными компонентами. Показана возможность применения экологически целесообразных диализных методов выделения аминокислот из смеси продуктов микробиологического синтеза.

*Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567-р\_центр\_а*

## Список литературы

1. Биотехнология. В 8 кн. / Под ред. Н.С. Егорова, В. Д. Самуилова. Кн. 6: Микробиологическое производство биологически активных веществ и препаратов / Быкова В.А., Крылов И.А., Манаков М.Н. и др. М.: Высш. шк., 1987. 143 с.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
3. Astrup T., Stage A. Electrolytic desalting of amino acid with electronegative and electropositive membranes and the conversion of arginine in to ornithine // Acta Chem. Scand. 1952. V.6. P.1302.
4. Di Benedetto A.T., Lightfoot E.N. Ion fractionation by termselective membranes // Ing. Eng. Chem. 1958. V.50. N4.P.691.
5. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф. и др. Исследование процесса грубокого обессоливания аминокислот от минеральных примесей // Журн. прикл. химии. 1986. Т.59. N1. С.140.
6. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Полянская-Хельдт Н.Н. Разделение валина, лизина глутаминовой кислоты электродиализом с ионообменными мембранами // Журн. прикл. химии. 1990. Т.63. N1. С.206.
7. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Лущик И.Г. Облегченная электромиграция биполярных ионов в растворах глицина через ионообменные мембраны // Электрохимия. 2001. Т.37. №2. С.195.
8. Васильева В.И., Шапошник В.А., Овчаренко Е.О., Григорчук О.В. Разделение фенилаланина и глюкозы диализом с сульфокатионообменной мембраной // Сорбционные и хроматографические процессы. 2002. Т.2. Вып.5-6. С. 535544.
9. Метайе М., Григорчук О.В., Никоненко В.В., Ланжевен Д., Легра М., Лебран Л., Шапошник В.А. Облегченный перенос неэлектролитов через ионообменные мембраны: концентрационная поляризация и скорость определяющая стадии переноса в трубчатой мембранной системе // Электрохимия. 2002. Т.38. №8. С.977.
10. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Метайе М., Овчаренко Е.О. Распределение концентрации аминокислот при диффузии через катионообменную мембрану // Журн. физ. химии. 2000. Т.74. №5. С. 937.
11. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Овчаренко Е.О. Измерение коэффициентов диффузии в ионообменных мембранах методом лазерной интерферометрии // Журн. физ. химии. 2001. Т.75. №1. С. 139.
12. Воробьева Е. А., Васильева В. И., Григорчук О. В., Лаврентьева О. А. Оптимизация процесса выделения фенилаланина из смеси с дигидрофосфатом калия методом диализа с профилированной сульфокатионообменной мембраной // Тезисы всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». Дзержинск, 2010, 19-23 апреля. С. 164.

13. Воробьева Е.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Лаврентьева О.А. Выделение ароматической аминокислоты из смеси с минеральными компонентами диализом с профилированной катионообменной мембраной // Материалы 4-й Всероссийской с международным участием научно-методической конференции «Фармообразование-2010». Воронеж, 20-21 апреля 2010. С. 110-112.

14. Глазкова И. Н., Глухова Л. П. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран. М.: Изд-во ЦНИИ атоминформ, 1981. 96с.

---

**Воробьева Елена Алексеевна** – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

**Чегерева Кристина Леонидовна** – студентка химического факультета ВГУ, Воронеж

**Vorobjeva Elena A.** – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [vorobjeva\\_ea@mail.ru](mailto:vorobjeva_ea@mail.ru)

**Vasil'eva Vera I.** – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Chegereva Kristina L.** – the student of department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

УДК 577.112.3:542.64

## Оценка поверхностной пористости катионообменных мембран методом атомно–силовой микроскопии

Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В.,  
Зяблов А.Н., Гречкина М.В.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 02.07.2010 г.

---

### Аннотация

Рассмотрены возможности метода АСМ для изучения пористой структуры катионообменных мембран. На основании экспериментальных данных рассчитаны пористость и распределение пор по радиусам.

**Ключевые слова:** ионообменные мембраны, морфология поверхности, атомно–силовая микроскопия, пористость, распределение пор по размерам

The aim of the work was to conduct porometric surface analysis of ion-exchange membranes of different nature on the data of atomic force microscopy. The objectives of the work was to determine the porosity of the surface of ion-exchange membranes, estimation of the average pore radius and the establishment of pore radius distribution.

**Keywords:** ion-exchange membranes, surface morphological, atomic force microscopy, porosity, pore distribution

---

### Введение

Присутствие ионогенных групп и пор придает ионообменным материалам свойства ионной селективности. Прямую информацию о размерах и форме пор без

разрушения исследуемых ионообменных материалов дают методы визуализации поверхности: сканирующая электронная [1,2] и сканирующая зондовая [3-6] микроскопия.

Целью настоящей работы явилось исследование пористой структуры катионообменных мембран различных марок, а также оценка изменений структуры мембран под воздействием токо-температурного фактора на основе данных атомно-силовой микроскопии.

## Эксперимент

Объектами исследования были выбраны выпускаемые ОАО «Щекиноазот» (г. Щекино) гетерогенные катионообменные мембраны: марки МК-40, основу которой составляет сильнокислотный ионит КУ-2, и МК-41, содержащая слабокислотный фосфорнокислый катионообменник КФ-1, а так же гомогенная перфторированная мембрана МФ-4СК, изготовленная в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург, Россия).

Микроскопические исследования проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20 длиной  $90 \pm 5$  мкм, резонансной частотой 420 кГц и радиусом кривизны острия 10 нм. Эксперименты проводили на воздухе при температуре  $25 \pm 1$  °С.

Выявление на АСМ-изображении морфологических особенностей поверхности и определение их основных геометрических параметров производили с помощью программы «FemtoScan» [7], позволяющей после предварительного инвертирования изображения выделить имеющиеся на поверхности поры и трещины, получить численные данные о количестве пор и численные значения их площадей.

Определение порового состава поверхности проводили пороговым методом, при котором на оси  $z$  трехмерного анализируемого изображения выбиралось пороговое значение. Объекты, расположенные ниже порогового значения, идентифицировались как «пора». Математической обработкой результатов нескольких участков на поверхности образца получено распределение количества пор в зависимости от их радиуса.

Под радиусом поры понимали эквивалентный радиус, равный удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру [8]. Пористость определяли как долю площади поверхности, занятой порами  $P = (\sum S_i / S) \cdot 100\%$ , где  $\sum S_i$  – суммарная площадь поверхности пор,  $S$  – площадь сканируемого участка. Распределение пор по радиусам рассчитывали как отношение числа пор, радиус которых находится в определенном интервале значений, к общему числу пор. Следует заметить, что полученные результаты относятся к поверхностному слою мембраны.

## Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты определения пористости катионообменных мембран: исходных (1), кондиционированных (2) и образцов мембран после токо-температурного воздействия (3) при различных масштабах сканирования.

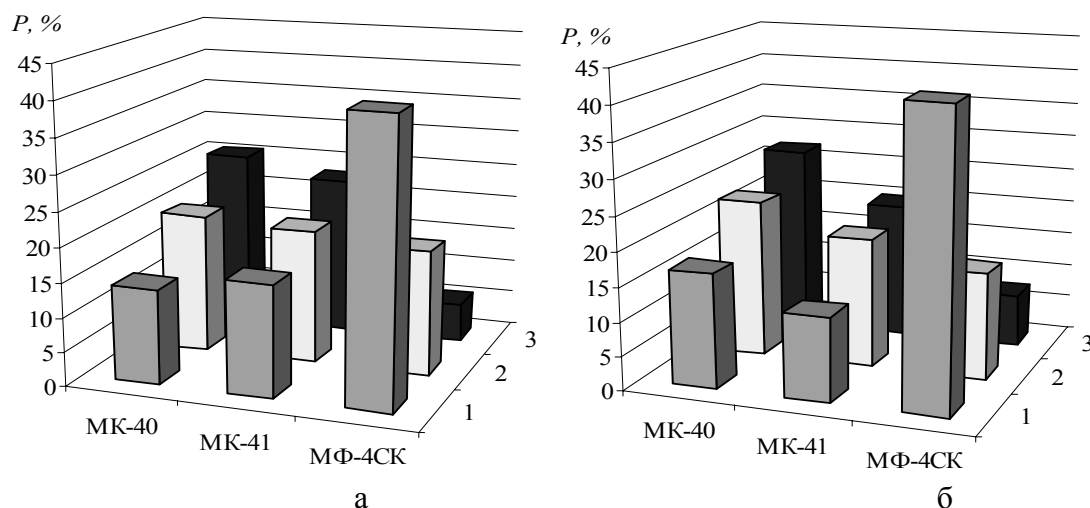


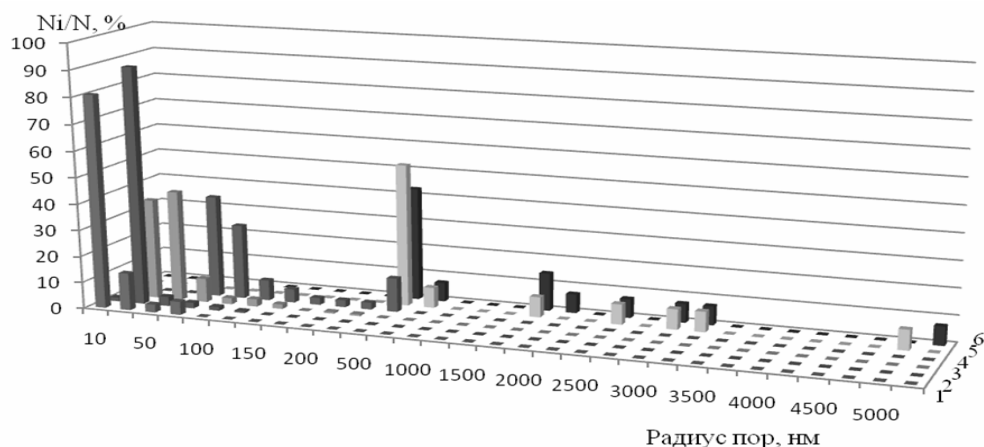
Рис. 1. Пористость поверхности катионообменных мембран исходных коммерческих (1), образцов после кондиционирования (2) и токо-температурного воздействия. Площадь сканирования,  $\mu\text{м}^2$ :  $5 \times 5$  (а) и  $20 \times 20$  (б)

Структура исходных коммерческих образцов как гетерогенных, так и гомогенной мембраны характеризуется пористостью. В процессе химического кондиционирования гетерогенных мембран происходит увеличение пористости за счет растяжения пленки полиэтилена набухшей частицей ионообменника с образованием более развитого пространства между фазами (эффект «декапсулирования»). При токо-температурном воздействии процессы образования дефектов структуры усиливаются. Приведенные на рис. 1 значения общей пористости относятся к поверхностному слою мембран, наиболее интенсивно участвующему в процессе «декапсулирования».

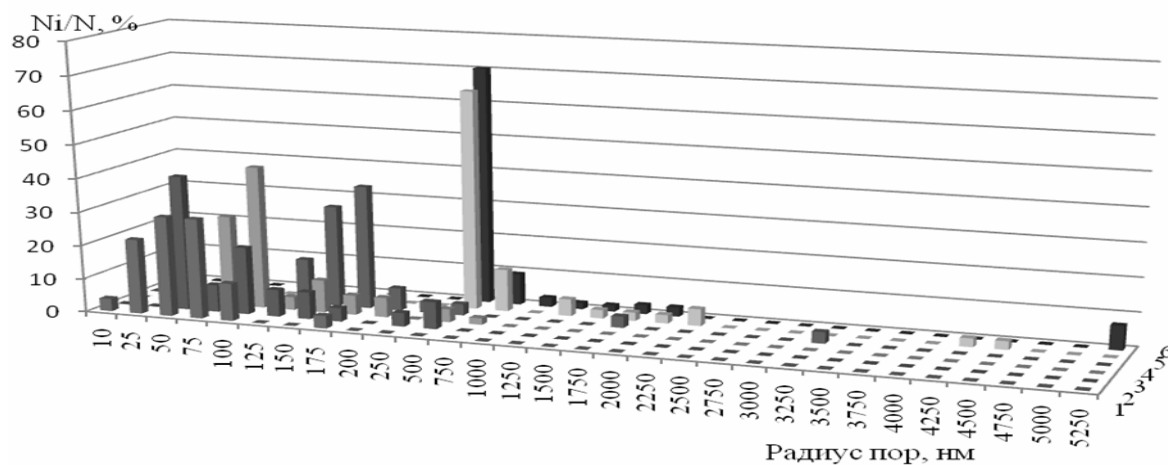
Большая пористость сухого коммерческого образца гомогенной мембраны МФ-4СК является, в первую очередь, результатом шероховатого характера его поверхности со значительной долей макропористости. Известно, что набухшие образцы перфторированных мембран имеют менее выраженный рельеф поверхности, чем сухие [3]. Поэтому в отличие от гетерогенных мембран термический способ кондиционирования приводит к уменьшению поверхностной пористости гомогенной мембраны МФ-4СК.

Экспериментальные данные не выявили существенного влияния масштаба сканирования на величину общей пористости поверхности мембран.

На рис.2 представлены порограммы для кондиционированных образцов мембран, свидетельствующие о различном распределении пор по радиусам при различных площадях сканирования. При масштабах до  $10 \times 10 \mu\text{м}^2$  для гомогенной мембраны МФ-4СК макропоры не проявляются, а максимум на кривых распределения находился в области микро- и мезопор, относительной суммарное содержание которых находилось в диапазоне 93,8-99,5%. Полученные результаты согласуются с данными метода эталонной порометрии [9], согласно которому для мембраны МФ-4СК относительные объемы микро ( $r < 1,5 \text{ нм}$ ), мезо- ( $1,5 \text{ нм} < r < 10^2 \text{ нм}$ ) и макропор ( $r > 10^2 \text{ нм}$ ) составляют 84,6%, 12,4% и 3,0% соответственно. Разрешающая способность метода АСМ в латеральном направлении с использованием полуконтактного режима и зонда радиусом кривизны острия 10 нм не позволила зафиксировать тонкие изменения рельефа и достоверно выделить долю микропор. С увеличением масштаба сканирования возможность обнаружения мелких пор также уменьшается, и при масштабах более  $40 \times 40 \mu\text{м}^2$  основное количество пор зафиксировано в макропористом диапазоне.



а



б

Рис. 2. Распределение пор по эффективным радиусам для кондиционированных образцов катионообменных мембран: МФ-4СК (а) и МК-40 (б) при различных площадях сканирования воздействия при площади сканирования,  $\text{мкм}^2$ :  $2 \times 2$  (1),  $5 \times 5$  (2),  $10 \times 10$  (3),  $20 \times 20$  (4),  $40 \times 40$  (5) и  $60 \times 60$  (6).

Проведенные исследования выявили возможности и некоторые ограничения метода АСМ при порометрическом анализе поверхности ионообменных мембран. Метод дает возможность определения общей пористости и распределения пор по радиусам. Однако, при построении порограмм и сравнении разных образцов необходимо учитывать масштабные свойства этих характеристик и нижнюю границу метода, зависящую от разрешающей способности в латеральном направлении.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р\_центр\_а и в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7091). АСМ-изображения получены в ЦКПНО ВГУ*

### Список литературы

1. Селеменев В.Ф., Матвеева М.В., Чикин Г.А. и др. Порометрический анализ ионообменников, насыщенных аминокислотами // Журн. физ. хим. 1990, Т. 70, №2. С. 370-373.

2. Селеменев В.Ф., Зяблов А.Н., В.Н. Чиканов и др. Исследование морфологии поверхности анионообменников АВ-17-2П и АВ-17-8, насыщенных пролином // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001, Т. 1, №5. С. 905-909.

3. Lehmani A., Durand-Vidal S., Turg P. Surface morphology of nafion 117 membrane by tapping mode atomic force microscope // J. Appl. Polym. Sci. 1998. Vol. 68. P.503-508.

4. Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Метод сканирующей зондовой микроскопии в изучении структуры пор слабоосновных анионообменников // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4, № 6. С.819-823.

5. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, № 5. С.863-868.

6. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Гречкина М.В. Анализ структуры поверхности перфторированной сульфокатионообменной мембраны в водородной и лизиновой формах методом атомно-силовой микроскопии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т.10, № 1. С.103-107.

7. Scanning Probe Microscopy Software "FemtoScan Online" . – Moscow. : Advanced Technologies Center, [www.Nanoscopy.net](http://www.Nanoscopy.net)

8. Дубинин М.М. Попытки описания микропористых структур на основе теории равновесной адсорбции в микропорах / Исследования адсорбционных процессов и адсорбентов. Ташкент: Изд-во «Фан». 1979. с. 28-37.

9. Вольфович Ю.М., Дрейман Н.А., Беляева О.Н., Блинов И.А. Исследование перфторированных катионообменных мембран методом эталонной порометрии // Электрохимия. 1988. Т. 24, №3. С. 352-358.

**Зайченко Наталья Александровна** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 208932,

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Зяблов Александр Николаевич** – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Гречкина Маргарита Владимировна** – научный сотрудник физического факультета ВГУ, Воронеж

**Zajchenko Natalia A.** – post-graduate student, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [auctoritas2@yandex.ru](mailto:auctoritas2@yandex.ru)

**Vasileva Vera I.** – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [roshim@roshim.vrn.ru](mailto:roshim@roshim.vrn.ru)

**Zyablov Alexander N.** – lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Grechkina Margarita V.** – scientific associate of physical faculty of VSU, Voronezh

УДК 544.726

## **Ионообменное выделение метионина из водных растворов различной кислотности на КРФ-5п**

Григорова Е.В., Бондарева Л.П., Корниенко Т.С., Овсянникова Д.В.

*Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж*

Поступила в редакцию 26.05.2010 г.

## Аннотация

Сорбционным и спектроскопическими методами изучена сорбция L,D-метионина на фосфорнокислом катионообменнике марки КРФ-5п, определены равновесные характеристики сорбции аминокислоты на КРФ-5п в протонированной и натриевой формах из сред различной кислотности. Установлено, что из кислых растворов происходит необменное поглощение метионина, а из щелочных – смешанная молекулярная и ионная сорбция.

**Ключевые слова:** ионный обмен, метионин

The sorbtion of L, D-methionine on phosphate cation-exchanger КРФ-5п was studied by sorbtion and spectroscopic methods. Equilibrium characteristics of sorbtion aminoacid on КРФ-5п in protonation and sodium forms from environments of various acidity are received. It is established that from acid solutions there is not exchange absorption of methionine, and from alkaline – mixed molecular and ionic sorbtion.

**Keywords:** Ion exchange, methionine

## Введение

Выделение и очистка смесей, основанные на ионообменных процессах на синтетических сорбентах широко используется во многих отраслях химической, пищевой и фармацевтической промышленности. Практически полное отсутствие сведений об ионообменной сорбции метионина, необходимого для поддержания азотистого равновесия в организмах человека и животных, применение его в биохимическом производстве, обусловило выбор объекта исследования.

Цель работы состояла в изучении взаимодействий фосфорнокислого катионообменника КРФ-5п, строение элементарного звена которого приведено на рис. 1, с метионином  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  при различной кислотности водного раствора.

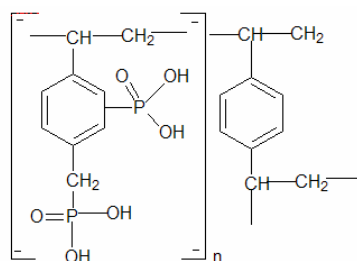


Рис. 1 Строение элементарного звена КРФ-5п

Фосфоновая группа, имеющая две ступени ионизации – сильнокислотную (универсальную) и слабокислотную (селективную) [1], позволяет использовать фосфорнокислые катионообменники для извлечения катионов поливалентных металлов, в том числе редкоземельных, для селективного разделения ионов лантаноидов. Перспективно применение их для выделения крупных органических молекул.

## Эксперимент

Для подготовки ионообменника к исследованиям использовали методики, описанные в [2, 3] с последующим переводом его в необходимые ионные формы.

Растворы аминокислоты готовили из перекристаллизованного метионина по навеске с последующим разведением. Аминокислота существует в виде катионов при  $\text{pH} < 0,2$ , в виде анионов при  $\text{pH} > 11,3$  и в виде биполярных ионов в интервале  $4,2 < \text{pH} < 7,3$  [4]. Кислотность раствора метионина создавали добавлением раствора гидроксида калия или соляной кислоты и контролировали на иономере И-130 с помощью цепи, составленной из хлоридсеребряного и стеклянного марки ЭСЛ-43-07 электродов.

Сорбцию изучали методом переменных концентраций, для этого в колбы помещали навески катионообменника по  $(0,1 \pm 0,00002)$  г в пересчете на абсолютно сухое вещество и заливали  $50 \text{ см}^3$  раствора метионина с различной концентрацией на 24 часа при 298 К, периодически встряхивая. После установления равновесия в катионообменнике рассчитывали содержание поглощенных ионов по разности концентраций в исходном и равновесном растворах, концентрацию метионина в которых определяли на спектрофотометре UVMini-1240 при длине волны 211 нм.

Для определения состава катионообменника в различных формах после взаимодействия с аминокислотой использовали метод инфракрасной спектроскопии на «Spercord IR-75» в интервале волновых чисел от  $4000$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ . Образцы воздушно-сухих ионитов в изучаемых формах измельчали до состояния «пудры» и запрессовывали в таблетки с бромидом калия в соотношении 1:100. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [3, 5].

## Обсуждение результатов

В работе получены изотермы сорбции метионина из водных растворов с  $\text{pH} = 1.36, 5.50, 11.96$  на фосфорнокислом катионообменнике в протонированной и депротонированной формах метионина (рис. 2).

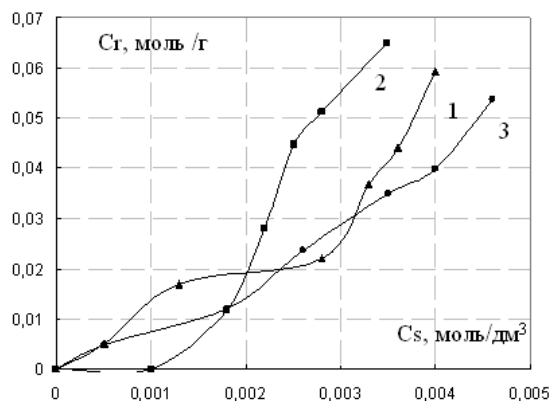


Рис. 2. Изотермы сорбции метионина на протонированной форме КРФ-5п в кислой (1), нейтральной (2) и щелочной (3) средах

Для обеих ионных форм сорбента максимальное поглощение метионина происходит из щелочного раствора, несколько меньше катионообменники поглощают аминокислоту при  $\text{pH}$  близком к нейтральному, при этом СОЕ КРФ-5п в водородной форме выше, чем в натриевой при любом  $\text{pH}$  раствора (таблица). Согласно классификации IUPAC [6] большинство полученных изотерм относится к I типу, поэтому для расчета концентрационной константы сорбции в условиях поглощения лишь одной ионной формы аминокислот надежно применять линейную форму уравнения, предложенного Савицкой Е.М. [7].



Таблица. Статическая сорбционная емкость ионообменника КФР-5п (СОЕ, ммоль/г) по метионину и коэффициенты сорбционного равновесия ( $k$ ) при 298 К

Ионообменник	pH=1,36		pH=5,50		pH=11,96	
	СОЕ, моль/г	$pk$	СОЕ, моль/г	$pk$	СОЕ, моль/г	$pk$
КРФ-5п (H <sup>+</sup> )	3,85	3,12	3,53	3,76	8,29	2,66
КРФ-5п (OH <sup>-</sup> )	3,02	2,38	2,94	2,35	5,62	1,78

Влияние кислотности внешнего раствора на природу сорбции метионина из растворов различной кислотности следует из характера ИК-спектров катионообменника КРФ-5п, зависящих от ионной формы поглощаемой аминокислоты. Наибольшие различия отмечены в ИК-спектрах КРФ-5п после сорбции метионина из раствора с pH=12,96 (рис. 3) появляются максимумы в области 900-1000 см<sup>-1</sup>, отсутствующие на спектрах КРФ-5п.

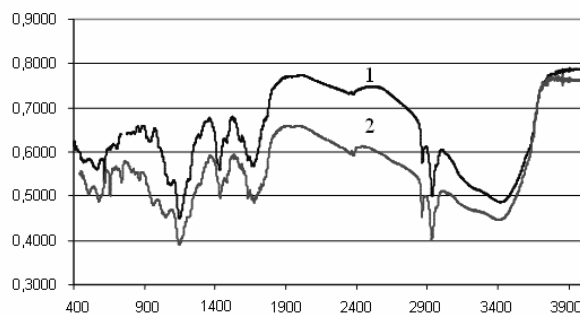


Рис. 3. ИК-спектры КРФ-5п в протонированной форме до (2) и после (1) сорбции метионина из раствора с pH 12,96

Проведенные сорбционные и спектроскопические исследования позволяют предположить, что ионообменная сорбция метионина в форме аниона возможна из щелочных растворов. На протонированных фосфорнокислых катионообменниках при pH близких к pI происходит либо обычный ионный обмен противоионов водорода с катионами аминокислоты, либо идет присоединение биполярного иона с переходом иона водорода к фосфоновой группе сорбента.

Полученные в работе сорбционные характеристики могут быть использованы для разработки технологических процессов выделения и разделения аминокислот. Изменение кислотности водных растворов аминокислот позволит снизить экономические и энергетические затраты для эффективного осуществления лабораторных и производственных процессов ионообменного выделения.

*Поисковая научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.*

### Список литературы

1. Салдадзе, К. М. Химически активные полимеры и их применение - Л.: Химия, 1969. - 150 с.
2. ГОСТ-10896-78. Иониты. Подготовка к испытанию. – Введ.01-01-80. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 5 с.
3. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. 208 с.
4. Досон Р. Справочник биохимика - М. : Мир, 1991. - 544 с.

5. Углянская В.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов – Воронеж: ВГУ, 1989. – 208 с.

6. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: СО РАН, 2002. – 414 с. (С. 59)

7. Савицкая Е. М., Ныс П.С. Константы ионизации слабых электролитов в ионитах и методы их определения // Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. – С.187–192.

---

**Григорова Елена Вячеславовна** – аспирант кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, тел. (4732) 55-34-71

**Бондарева Лариса Петровна** – к.х.н., доцент кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Корниенко Тамара Сергеевна** – д.т.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Овсянникова Диана Васильевна** – к.х.н., ст. преподаватель кафедры управления качеством и машиностроительных технологий, Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

**Grigorova Elena V.** – the post-graduate student, Chair of physical and colloid chemistry, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh, e-mail: [elengrigo@yandex.ru](mailto:elengrigo@yandex.ru)

**Bondareva Larisa P.** – associate prof., Cand.Chem.Sci., Chair of physical and colloid chemistry, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

**Kornienko Tamara S.** – professor, Doctor.Tech.Sci, Chair of physical and colloid chemistry, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

**Ovsyannikova Diana V.** – Cand.Chem.Sci., the senior teacher, Chair of quality management and machine-building technologies, The Voronezh State Technological Academy, Voronezh

УДК 541.183

## Влияние хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина низкоосновным анионообменником АН-221

Хохлова О.Н., Немчинова Е.В., Нефедова Т.Н.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 28.06.2010 г.

---

### Аннотация

Исследовано влияние присутствия хлорида натрия на необменную сорбцию фенилаланина и тирозина в статических и динамических условиях анионообменником АН-221. Показано, что равновесие в сорбционной системе определяется соотношением органического и минерального компонентов, а также гидродинамическими условиями сорбции.

**Ключевые слова:** необменная сорбция, ароматические аминокислоты

The influence of the sodium chloride on the non-exchange sorption of phenylalanine and tyrosine in static and dynamic conditions by the low basic anion exchanger AN-221 is investigated. It is shown that the equilibrium in the sorption system is determined by the correlation of concentrations between organic and mineral components and also the hydrodynamic sorption conditions.

**Keywords:** non-exchange sorption, aromatic amino acids

---

## Введение

Поскольку аминокислоты получают гидролизом белкового сырья или микробиологическим синтезом в питательной органо-минеральной среде, то в результате целевой продукт загрязнен минеральными веществами - кислотами или щелочами в первом случае и солями во втором [1]. Поэтому для получения очищенной смеси цвиттерлитов или отдельных аминокислот требуется удаление минеральных примесей. Для этого используют различные методы, в первую очередь сорбционные [2, 3].

Поведение сложных многокомпонентных растворов в сорбционных системах представляет особый интерес, поскольку минеральные вещества в растворе могут выполнять различные функции, например, являться средосоздающим компонентом (кислоты и щелочи) и определять заряд аминокислоты, а, следовательно, и механизм поглощения, или выступать конкурентами за сорбционные места при ионном обмене и необменном поглощении смесей.

Поведение аминокислот в сорбционных системах изучено достаточно подробно, при этом особенно отмечается ассоциация, образование димеров цвиттерлитов [3-5]. Однако, приведенные исследования характерны чаще всего для чистых водных растворов или проведены в различных интервалах pH. Поведение растворов аминокислот, содержащих соли, крайне ограничены, поэтому представляет интерес исследование сорбционных свойств таких систем в различных концентрационных и гидродинамических условиях.

## Эксперимент

В качестве сорбента в работе использовался анионообменник АН-221 в СI-форме, имеющий стиролдивинилбензолную матрицу и функциональные группы - первичные и вторичные амины [6]. Сорбатами служили фенилаланин и тирозин в виде цвиттерионов (водные растворы без соли и содержащие NaCl). В системе протекало необменное поглощение веществ из-за отсутствия как обмена анионами, так и перезарядки аминокислоты.

Исследование сорбции аминокислот из растворов, содержащих хлорид натрия, проводились в статических и динамических условиях, концентрации фенилаланина и тирозина оставались неизменными и составляли 0,02 моль/дм<sup>3</sup> и 0,002 моль/дм<sup>3</sup> соответственно. Выбор значений концентраций обусловлен свойствами данных аминокислот: для фенилаланина это значение близко к ККМ [7], а малая концентрация тирозина связана с его плохой растворимостью. Концентрация хлорида натрия варьировалась в интервале 0,002 - 0,200 моль/дм<sup>3</sup> для системы «фенилаланин – хлорид натрия» и 0,0002 - 0,0200 моль/дм<sup>3</sup> для системы «тирозин - хлорид натрия», использованные при этом соотношения компонентов раствора представлены в таблице.

При проведении сорбции в статических условиях 200 мл раствора аминокислоты, содержащего соль, приводились в контакт с 1,0000±0,0002 г сорбента в течение суток. В динамических условиях солесодержащий раствор аминокислоты пропускался через слой анионообменника со скоростью 2 мл/мин до выравнивания концентраций на входе и выходе из колонки. Равновесные растворы анализировались на содержание аминокислот спектрофотометрически при длинах волн 257 и 275 нм для фенилаланина и тирозина соответственно, а определение хлорида натрия проводилось аргентометрическим титрованием.

Таблица. Исследуемые концентрации и соотношения в системе «аминокислота-NaCl»

Концентрация NaCl, $10^{-2}$ , $10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup>	Концентрация аминокислоты $C_{Phe}$ , $10^{-2}$ , $C_{Tyr}$ , $10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup>							
	0,2	0,4	1,0	2,0	5	10	20	
0,2	1:1							
0,4		1:1		5:1				
1,0			1:1	2:1				
2,0				1:1				
5,0					1:1			
10					1:5	1:1		
20					1:10		1:1	

### Обсуждение результатов

Ранее исследована необменная сорбция фенилаланина и тирозина анионообменником АН-221 в Cl-форме, и показано, что поглощение аминокислот этим сорбентом наибольшее по сравнению с другими низкоосновными анионообменниками [8]. Проведенная сорбция хлорида натрия в исследуемых условиях показала, что поглощения соли не происходит или находится в пределах ошибки измерения ( $\sim 10^{-6}$  моль/г). Сорбции органо-минеральной смеси, состоящей из этих аминокислот и NaCl ранее не проводилось.

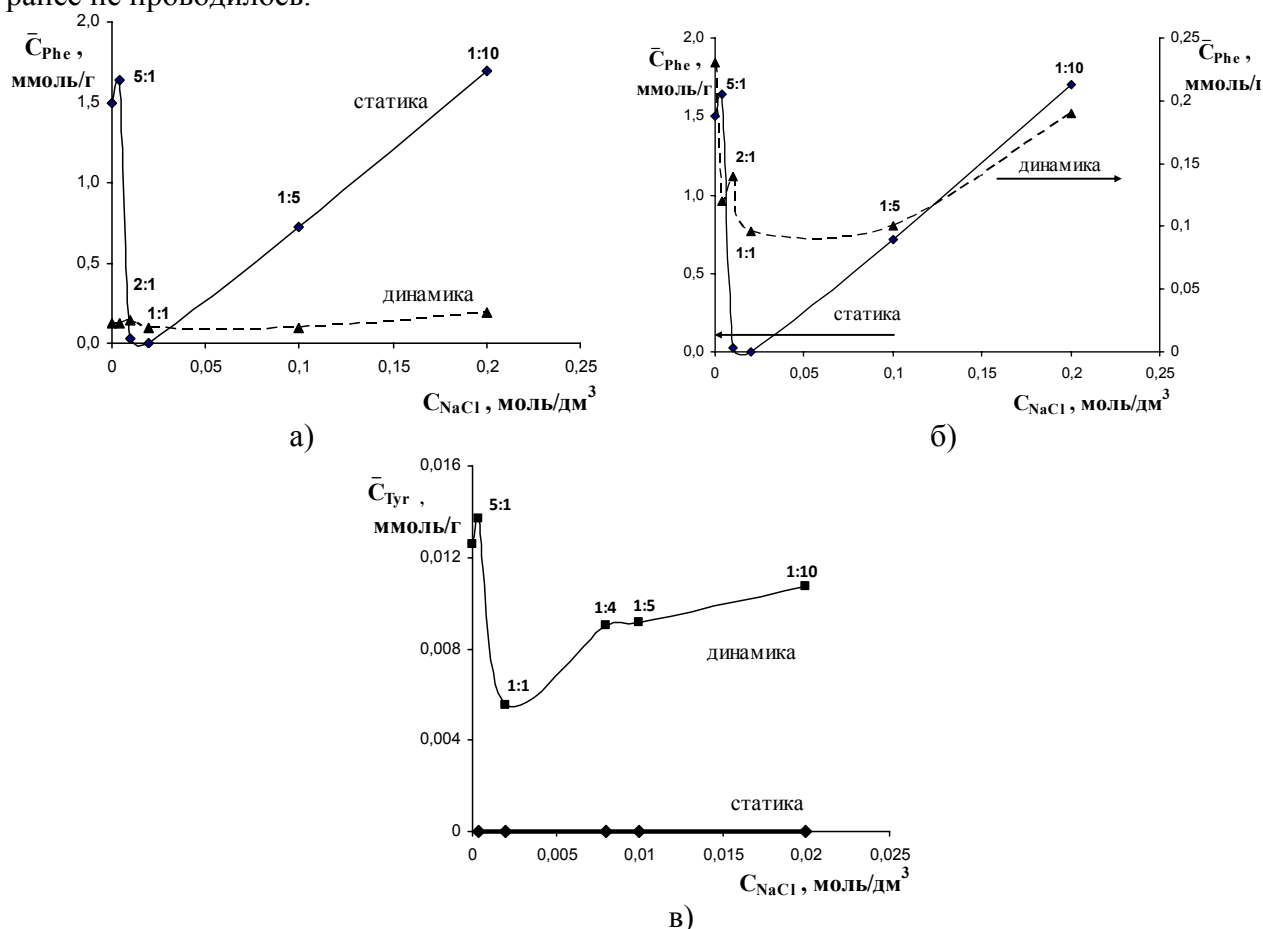


Рис. 1. Зависимость количества поглощенного фенилаланина  $C=0,02$  моль/дм<sup>3</sup> (а), (б) и тирозина  $C=0,002$  моль/дм<sup>3</sup> (в) в статических и динамических условиях от концентрации NaCl в исходном растворе компонента в растворе

Проведение сорбции смеси «аминкислота-соль» в соотношении 1:1 в статических условиях (получение изотермы сорбции аминокислоты в присутствии эквивалентного количества соли) показало, что в данных условиях сорбция аминокислоты отсутствует или находится в пределах ошибки эксперимента, поэтому проведена сорбция смесей с недостатком и превышением содержания соли над содержанием органического

На рис.1 представлено количество поглощенной аминокислоты от количества добавленной соли в раствор фенилаланина и тирозина с концентрациями 0,02 и 0,002 моль/дм<sup>3</sup> соответственно; сорбция проводилась как в статических, так и динамических условиях.

Как видно из рисунка 1 а), на сорбционной кривой фенилаланина в статических условиях имеется ярко выраженный минимум, соответствующий соотношению аминокислоты с хлоридом натрия 1:1, что согласуется с полученными данными об отсутствии сорбции при этом соотношении. Это, вероятно, можно объяснить образованием органоминеральной соли (схема), которая является нейтральным комплексом и остается в растворе.

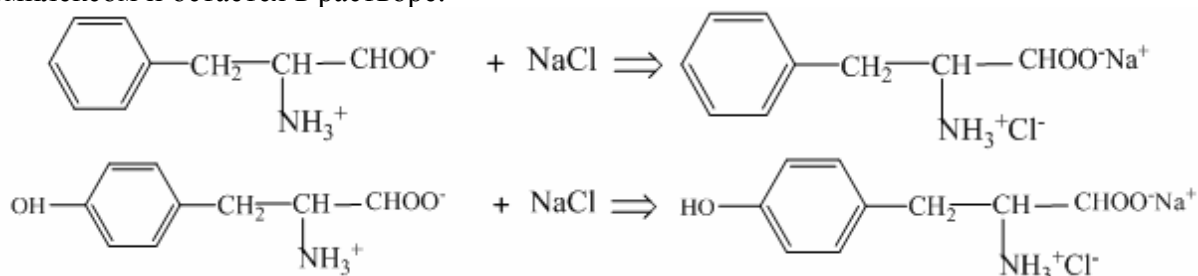
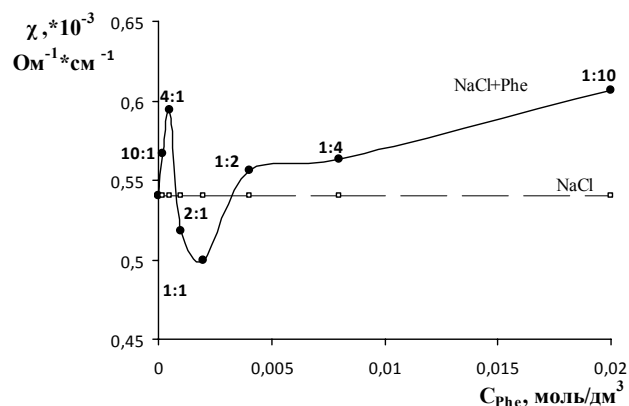


Схема образования органоминеральной соли в растворе

Образование подобной структуры подтверждает исследование электропроводности раствора, содержащего аминокислоту и соль в тех же соотношениях (однако в исследовании в качестве основного выбран раствор соли, чтобы на фоне его электропроводности оценить влияние добавленной аминокислоты [9]) (рис.2). На рисунке для сравнения представлена электропроводность раствора NaCl с исследуемой концентрацией (0,002 моль/дм<sup>3</sup>); электропроводность водных растворов аминокислот очень мала (практически не отличается от этой величины для воды) и имеет слабую концентрационную зависимость. Из рисунка видно, что для обеих аминокислот в соотношении компонентов 1:1 наблюдается минимум как и на сорбционной кривой, что подтверждает образование нейтральной органоминеральной соли, в результате чего количество токопроводящих частиц падает и уменьшается удельная электропроводность. Падение этой величины не до нуля объясняется другими (например, прототропным) механизмами переноса тока [4, 10]. Кроме того, интересно отметить, что влияние фенилаланина на электропроводность раствора соли больше, чем тирозина, за счет большего разупорядочивающего действия на структуру воды гидрофобного радикала аминокислоты, что вызывает снижение проводимости по прототропному механизму [4].

Необходимо отметить, что при других соотношениях компонентов эта органоминеральная структура тоже образуется, связывая при этом эквивалентные количества аминокислоты и соли, а остальная часть компонентов остается «свободным» и участвует в других равновесиях. Этим объясняется падение сорбции аминокислоты при добавлении в раствор цвиттерлита соли в количествах, меньших, чем содержание аминокислоты (нисходящая ветвь сорбционной кривой) - чем ближе

соотношение компонентов к эквивалентному, тем больше образуется органоминеральной соли и меньше сорбция.



а)

б)

Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности раствора NaCl (0,002 моль/дм<sup>3</sup>) от содержания фенилаланина (а) и тирозина (б) в растворе

Возрастание сорбции аминокислоты при большем количестве соли по сравнению с содержанием цвиттерлита в растворе связано с другими эффектами. Вероятно, в растворе преобладают не ион-ионные взаимодействия компонентов друг с другом, а ион-дипольные взаимодействия с растворителем. Таким образом, проявляется действие эффекта высаливания, который заключается в том, что введение большого количества соли в раствор приводит к уменьшению в нем «свободной» воды, в которой растворяется аминокислота, в результате цвиттерлит переходит во внутренний раствор сорбента, где «свободной» воды больше [11].

Поскольку для солесодержащих растворов тирозина так же как для фенилаланина получены зависимости электропроводности от соотношения компонентов в растворе, имеющие экстремум (рис.2 б), то следовало бы ожидать экстремальной сорбционной способности аминокислоты в исследуемых условиях. Однако для тирозина сорбция не обнаружена во всех исследуемых соотношениях (рис.1 в). Это связано с тем, что тирозин малорастворим и мало сорбируется анионообменниками в необменных условиях [8], и образование органоминеральной соли в любом количестве полностью задерживает аминокислоту в растворе.

Для всех сорбционных кривых и зависимостей «состав-свойство» характерно наличие небольшого максимума в самом начале кривой, то есть при ведении малых количеств дополнительного вещества в систему свойства меняются аномально (рис. 1, 2). Увеличение сорбции аминокислоты при добавлении NaCl до соотношения 5:1 по сравнению с чистым раствором объясняется тем, что введение электролита в раствор, который при исследуемых концентрациях содержит ассоциаты цвиттерлита, разрушает последние до отдельных молекул, которые и сорбируются лучше. Аналогично при рассмотрении электропроводности: при добавлении малых количеств аминокислот в раствор соли электропроводность раствора увеличивается за счет переноса электричества введенными частицами цвиттерлита.

Необходимо отметить, что при проведении сорбции в подобных системах в динамических условиях все эти эффекты – разрушение ассоциатов, образование органо-минеральной соли и эффект высаливания – проявляются в меньшей степени. В динамических условиях фенилаланин в любом соотношении с солью поглощается практически одинаково согласно своим сорбционным способностям (рис.1 а), однако при детальном рассмотрении зависимости сорбции от солесодержания в растворе

(рис.1 б) на сорбционной кривой виден минимум при соотношении компонентов 1:1, однако не достигающий до нуля. Аналогичная зависимость характерна и для тирозина. Следовательно, при движении раствора относительно сорбента дополнительные взаимодействия между частицами (соль-аминокислота, соль-вода) не успевают устанавливаться до конца, и эффекты, полученные в статических условиях, реализуются не полностью.

### Заключение

Таким образом, равновесие в системе «анионообменник-ароматическая аминокислота-соль» определяется соотношением органического и минерального компонентов в растворе, а также гидродинамическими условиями сорбции. В целом поглощение обуславливается межмолекулярными взаимодействиями «аминокислота-соль» и «соль-вода» в растворе.

### Список литературы

1. Дэвени Т., Гергей Я. Аминокислоты, пептиды и белки. М.: Мир, 1976. 368 с.
2. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. Воронеж: ВГУ, 1984. 372 с.
3. Selemenev V.F., Chikin G.A., Khokhlov V. Yu. Interionic and intermolecular interactions in ion-exchange and sorption systems including physiologically active substances // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1999. V.17, N4. P.851-925.
4. Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж, 2001. 300с.
5. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2008. 154 с.
6. Иониты. Каталог. Черкассы.: НИИТЭХим. 1980. 36 с.
7. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В., Хохлов В.Ю. Необменная сорбция фенилаланина низкоосновными анионитами // Журн. физ. химии. 2001. Т.75, N11. С.2002-2006.
8. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. Необменное поглощение ароматических и гетероциклических аминокислот анионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. N6. С.957-967.
9. Шаталов А.Я., Маршаков И.К. Практикум по физической химии. М.: Высшая школа, 1975. 284 с.
10. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.
11. Гельферих Ф. Иониты. М.: ИЛ., 1962. 490с.

---

**Хохлова Оксана Николаевна** – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж, тел. (4732) 208932

**Немчинова Елена Викторовна** – студент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

**Khokhlova Oksana N.** – associate professor, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [vladkh70@mail.ru](mailto:vladkh70@mail.ru)

**Nemchinova Elena V.** – student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Нефедова Татьяна Николаевна** – аспирант кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский Государственный Университет, Воронеж

**Nephedova Tatyana N.** – postgraduate student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: TNephedova@gmail.com

УДК 544.032.72

## **Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях, основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул**

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж*

Рудакова Л.В.

*ГОУ ВПО «Воронежская государственная медицинская академия», Воронеж*

Ферапонтов Н.Б.

*ГОУ ВПО «Московский государственный университет», Москва*

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

### **Аннотация**

Найдены линейные корреляции между концентрацией воды в водно-спиртовом растворе и эффектом набухания гранул из полиакриламида с 3% сшивкой, поливинилового спирта с 20% сшивкой и натуральным логарифмом относительного объема набухающей гранулы. Установлено, что микропримеси, присутствующие в спирте, не влияют на объемные эффекты набухания. Показано, что найденные зависимости могут быть использованы в альтернативном способе определения содержания воды в водно-спиртовых смесях в диапазоне 4-100 масс. %.

**Ключевые слова:** набухание, полиакриламид, поливиниловый спирт, этанол, концентрация

Linear correlations are found between concentration of water in a solution of ethanol and effect of swelling of polyacrylamide granules with 3% crosslinking, polyvinyl spirit a with 20% crosslinking and the natural logarithm of relative volume of a bulking up granule. It is established that the microimpurity which are present at spirit, do not influence volume effects of swelling. It is shown that the found dependences can be used in an alternative way of definition of the maintenance of water in a solution of ethanol in a range of 4-100 mass. %.

**Keywords:** swelling, polyakrilamide, polyvinyl spirit, ethanol, concentration

### **Введение**

Как показано в [1-4] микрофотографический метод в настоящее время нашел применение для изучения эффектов набухания гранул полимеров. Сделано несколько успешных попыток использовать микрофотографию набухающих гранул в качестве аналитического сигнала.

Цель исследования – изучить объёмные эффекты набухания полиакриламида с 3 % сшивкой (ПАА) и поливинилового спирта с 20 % сшивкой (ПВС) в водно-



этанольных растворах для выявления зависимости между концентрацией воды и этанола и относительным объемом гранул сорбентов.

Применение цифровой микрофотографии, при условии, что гранулы имеют сферическую или эллипсоидную форму, источник излучения обладает достаточной мощностью, а фотоаппарат имеет хорошую разрешающую способность, позволяет с высокой точностью (до  $\pm 0,3\%$ ) определять изменение их объема непосредственно в анализируемом растворе [1]. Для наблюдения эффектов набухания обработанные гранулы полимера сферической формы, находящиеся в равновесии с ректификованным этиловым спиртом, заливали водно-этанольным раствором с концентрацией 0-96% масс.% и выдерживали в течение 15 мин. Электронное изображение гранулы увеличением  $\times 10$ , полученное цифровой камерой через окуляр микроскопа обрабатывали последовательно с помощью программ для ПК «Cam2Com» и «Photomerka»[1]. В качестве аналитического сигнала использовали значения  $f=V_i/V_0$ , где  $V_i$  – объем гранулы в водно-этанольном растворе  $i$ -ой концентрации;  $V_0$  – объем гранулы, выдержанной предварительно в ректификованном спирте (96 масс. %).

Установлено, что гранулы ПАА и ПВС в водно-спиртовых растворах набухают прямо пропорционально содержанию воды. Для ПАА максимальный эффект набухания (в 3,5 раза) имеет место в чистой воде, при этом состояние, близкое к равновесному устанавливается примерно за 10 мин [4]. Для ПВС наблюдается эффект набухания в воде в 4 раза за тоже время.

На рис. 1 и 2 приведены построенные градуировочные зависимости  $\ln f = aC - b$ . Как видно из полученных данных, диапазон линейности весьма широк. Так, для системы с ПАА он находится в пределах 10-100% воды, а с ПВС соответственно 4-100%, при этом наблюдаются высокие степени аппроксимации ( $R^2 > 0,98$ ).

Разработанный способ определения содержания воды в водно-спиртовых растворах проверен на правильность методом «введено-найдено». Использованы растворы спирта разного качества, в том числе содержащего вредные микропримеси, характерные для пищевого и технического спирта, в количествах, превышающих допустимые по ГОСТ в несколько ПДК.

Найдено, что в таких количествах микропримеси практически не влияют на определение содержания воды.

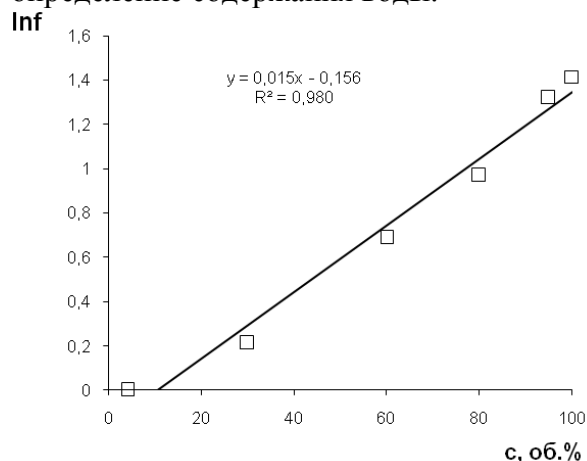


Рис. 1. Градуировочная зависимость натурального логарифма относительного объема гранул ПАА от концентрации воды в водно-этанольном растворе

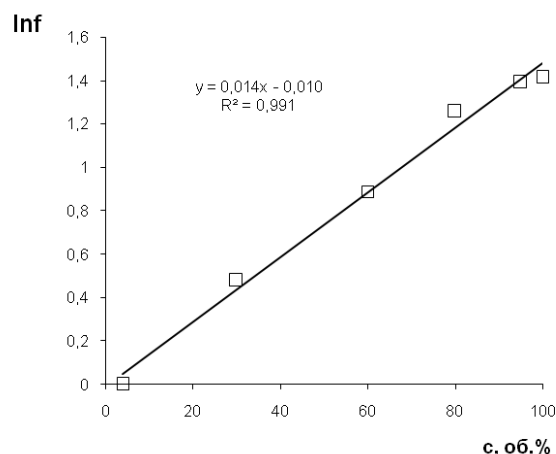


Рис. 2. Градуировочная зависимость натурального логарифма относительного объема гранул ПВС от концентрации воды в водно-этанольном растворе

Полученные результаты указывают на то, что способ может быть использован для контроля содержания воды в водно-спиртовых растворах различного назначения, не содержащих других органических и неорганических компонентов в количествах больше 1%.

### Список литературы

- 1.Ферапонтов Н.Б., Кавалерская Н.Е. Поведение сшитого полиакриламида в растворах низкомолекулярных электролитов//Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.3. С. 433-440.
2. Пат. 2282850 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/00, G 01 N 33/18. Безреагентный способ определения содержания компонентов в растворе и устройство для его осуществления / Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С.; патентообладатели Ферапонтов Н.Б., Рубин Ф.Ф., Ковалева С.С. – № 2005112942; заявл. 29.04.05; опубл. 27.08.06, Бюл. № 24. – 10 с.
3. Ферапонтов Н.Б. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы / Н.Б. Ферапонтов, С.С. Ковалева, Ф.Ф. Рубин // Журн. аналит. химии. 2007. Т.62, №10. С. 1-7.
4. Кудухова И.Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания гранул из ионогенных и неионогенных полимерных материалов в водно-спиртовых растворах //Сорбционные и хроматографические процессы 2010, , Вып. 4., С. 589-594.

**Рудаков Олег Борисович** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

**Кудухова Инга Гайзовна** – аспирант кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, 394006, Воронеж, тел. (4732) 717617

**Рудакова Людмила Васильевна** – к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж

**Ферапонтов Николай Борисович** – д.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры физической химии Московского государственного университета, Москва; тел. (495) 9394019

**Rudakov Oleg B.** – d.kh.n., professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: [rudakov@vgasu.vrn.ru](mailto:rudakov@vgasu.vrn.ru)

**Kudukhova Inga G.** – post-graduate student of the chair of chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, e-mail: [phanvinhthinh@gmail.com](mailto:phanvinhthinh@gmail.com)

**Rudakova Lyudmila V.** – k.kh.n., the senior lecturer of the chair of pharmaceutical chemistry of the Voronezh state medical academy, Voronezh

**Ferapontov Nikolay B.** – d.kh.n., leading researcher of the chair of physical chemistry of the Moscow state university, Moscow, e-mail: [n.ferapontov@phys.chem.msu.ru](mailto:n.ferapontov@phys.chem.msu.ru)

УДК 661.183

## Разработка новых сорбционных материалов

Алдошин А.С., Лейкин Ю.А.

*Российский химико–технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва*

Поступила в редакцию 21.05.2010 г.

## Аннотация

Для оценки молярной степени превращения твердофазных биоцидных материалов была усовершенствована методика аналитического определения эпоксидных групп в нерастворимых полимерах. Проведена оптимизация фоновой составляющей раствора соляной кислоты, степени измельчения сополимера и времени контакта.

**Ключевые слова:** сорбенты, эпоксидные группы, расчет молярной степени превращения, сополимер глицидилметакрилата и дивинилбензола

To estimate the molar degree of conversion of solid biocidal material method for analytical determination of epoxide groups in the insoluble polymers has been improved. The background component of hydrochloric acid, the degree of disintegration of the copolymer and the contact time were optimized.

**Keywords:** sorbents, epoxy groups, the calculation of the molar degree of conversion, copolymer of glycidylmethacrylate and divinylbenzene

## Введение

В последнее время, в связи с возникновением мутаций штаммов микроорганизмов и появлением у них устойчивости к распространенным бактерицидным средствам особенно остро стоит проблема создания эффективных лекарственных препаратов для борьбы с возбудителями гнойных инфекций и кишечной палочки, среди которых штаммы, устойчивые к действию одного или даже нескольких антибиотиков встречаются наиболее часто. Кроме того, в последние годы появилась угроза использования суперпатогенных инфекций, таких как сибирская язва, в целях биологического терроризма.

Разработка нерастворимых полимерных систем, обладающих высокой биоцидной активностью позволяют решить ряд проблем, возникающих в различных областях промышленности, сельского хозяйства и медицины, в том числе для развития эффективной антибактериальной терапии, особенно в условиях чрезвычайных ситуаций [1].

Ранее нами была предложена методология расчета концентрации различных функциональных групп и молярной степени превращения в гетерогенных реакциях полимераналогичных превращений (ПАП) [2,3]. Эта методология и была применена для оценки реакций эпоксидных групп в полимерах глицидилметакрилата (ГМА) и дивинилбензола (ДВБ 5 масс.%).

## Теоретическая часть

В настоящее время, для обеспечения бактерицидности, вирулицидности и ряда других свойств, обеспечивающих декантамацию очищаемой среды, используют, в основном, водорастворимые бактерицидные средства. Недостаток использования таких средств заключается в том, что в них нельзя создать достаточно высокие концентрации бактерицида, необходимые для гибели микроорганизмов, поскольку при определенных концентрациях все бактерициды становятся токсичными.

На твердофазных полимерных носителях возможно создать довольно большие концентрации бактерицидных веществ за счет прочности связей, при этом можно контролировать количество вещества, вымываемого в очищаемую среду, а также обеспечить отсутствие вымывания. Это свойство полимерных носителей очень важно для медицины выведения, в частности для очистки крови. Очистка может быть

осуществлена на обычных сорбционных колонках, в которых полимерный сорбент будет задерживать и разрушать проходящие через него микроорганизмы и делать плазму безвредной. Это свойство возможно использовать и для поддержания бактериостатичности воды и пищевых жидкостей, что крайне важно в условиях возникновения чрезвычайных ситуаций.

Для решения такой задачи особенно актуальным является поиск твердофазных полимерных подложек, содержащих в своей структуре активные функциональные группы, позволяющие прочно связывать на этих полимерах реагенты, придающие полимеру свойства направленного действия. В то же время, аналитические методики определения концентрации функциональных групп достаточно несовершенны и вносят недостоверность в результаты их определения, особенно при расчетах молярной степени превращения.

## Эксперимент

### 1. Методика определения эпоксидных групп

Навеску сополимера ГМА и ДВБ (5 масс.%) ( $\approx 0,5$  г), взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу объемом 100 мл и добавляют пипеткой 50 мл 0,1 н раствора HCl на фоне 6 М NaCl. Колбу закрывают пробкой, выдерживают 24 ч., периодически перемешивая. После чего отделяют жидкую фазу от твердой фазы фильтрованием через воронку с бумажным фильтром в аналогичную колбу с пробкой. Далее пипеткой объемом 10 мл отбирают аликвоту рабочего раствора и оттитровывают избыток HCl 0,1 н раствором NaOH в присутствии индикатора бромтимолового синего.

### 2. Методика предварительной обработки сополимера ГМА-ДВБ водой

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, с мешалкой и обратным холодильником загружают  $0,5 \text{ г} \pm 0,0002$  воздушно-сухого сополимера ГМА и ДВБ (5 масс.%). Одновременно ставят навеску  $0,5 \div 0,4$  г на определение влажности по стандартной методике [4]. Далее в колбу загружают 50 мл дистиллированной воды. Включают мешалку и начинают нагревать до кипения, после чего выдерживают при этой температуре в течение 4 часов. По окончании, реакционную смесь, охлажденную до комнатной температуры, переносят на фильтр Шота и фильтруют. Твердую фазу подсушивают на фильтре с помощью водоструйного насоса до воздушно-сухого состояния, переносят на ночь в эксикатор для сушки над  $\text{CaCl}_2$  и анализируют.

### 3. Методика предварительной обработки сополимера ГМА-ДВБ 40%-ым водным раствором этанола

Обработку сополимера ГМА и ДВБ (5 масс.%) проводят по методике, приведенной в п. 2, с использованием 40%-го водного раствора этанола вместо дистиллированной воды.

### 4. Методика обработки сополимера ГМА-ДВБ раствором теотропина

В плоскодонную колбу объемом 100 мл загружают  $0,3 \text{ г} \pm 0,0002$  воздушно-сухого сополимера ГМА и ДВБ (5 масс.%). Одновременно ставят навеску  $0,5 \div 0,4$  г на определение влажности. Далее в колбу загружают 30 мл 6 мг/мл водного раствора теотропина и выдерживают при комнатной температуре в течение 3,5 часов, периодически перемешивая. По окончании, реакционную смесь переносят на фильтр Шота, фильтруют и промывают дистиллированной водой до значения коэффициента рефракции  $n_D^{20}=1,33$ . Твердую фазу подсушивают на фильтре с помощью водоструйного насоса до воздушно-сухого состояния, переносят в эксикатор и сушат над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянной массы. Определяют привес гравиметрическим методом.

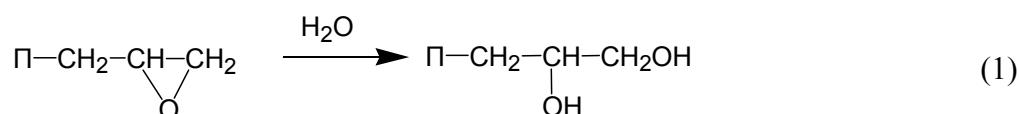
## Обсуждение результатов

### Расчет концентрации эпоксидных групп и молярной степени превращения в реакциях ПАП.

Расчет концентрации эпоксидных групп на полимере целесообразнее проводить в ммоль/г. Теоретическое содержание эпоксидных групп в гомополимере ( $C_{\text{теор}}$ ) зависит только от молекулярной массы (ММ) полимерного фрагмента. В трехмерных сополимерах для оценки концентрации эпоксидных групп ( $C_{\text{исх}}$ ) следует учитывать массовую долю ГМА, за вычетом массовой доли кросс-агента, не содержащего эпоксидных групп, где  $q_{\text{сш}}$  степень сшивки:

$$C_{\text{теор}} = \frac{1000}{\text{ММ}_{\text{ГМА}}}; C_{\text{исх}} = C_{\text{теор}} \cdot (1 - q_{\text{сш}}) = \frac{(1 - q_{\text{сш}}) \cdot 1000}{\text{ММ}_{\text{ГМА}}} \quad (1)$$

При проведении ПАП возможно протекание побочной реакции гидролиза эпоксидных групп, сопровождающуюся изменением величины молекулярной массы фрагмента:



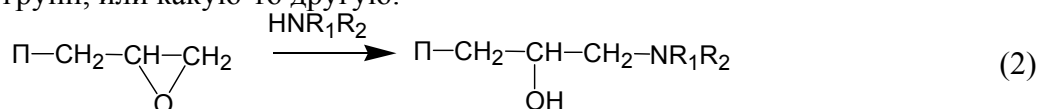
Молекулярная масса эпоксидного фрагмента ( $\text{ММ}_{\text{исх}}$ ) равняется 57, а после гидролиза изменяется до  $\text{ММ}_{\text{кон}}=75$ , при этом привес на каждый фрагмент составит  $\Delta_{\text{гидр}} = (\text{ММ}_{\text{кон}} - \text{ММ}_{\text{исх}})/1000 = 0,018$ . С учетом исходного содержания эпоксидных групп ( $C_{\text{исх}}$ ) и молярной степени превращения ( $F_{\text{гидр}}$ ) привес на каждый грамм составит  $1 + \Delta_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{исх}} \cdot F_{\text{гидр}}$ , а концентрация исходных групп изменится до  $C_{\text{кон}}$ :

$$C_{\text{кон}} = \frac{C_{\text{исх}}}{1 + \Delta_{\text{гидр}} \cdot C_{\text{исх}} \cdot F_{\text{гидр}}} = \frac{1}{1/C_{\text{исх}} + \Delta_{\text{гидр}} \cdot F_{\text{гидр}}} \quad (2)$$

Концентрация эпоксидных групп ( $C_{\text{эп}}$ ), определенная экспериментально, связана со степенью превращения следующими уравнениями, позволяющими рассчитать молярную степень превращения при гидролизе, исходя из величин  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{эп}}$  и  $\Delta_{\text{гидр}}$ :

$$1 - F_{\text{гидр}} = \frac{C_{\text{эп}}}{C_{\text{кон}}} = C_{\text{эп}} \cdot (1/C_{\text{исх}} + \Delta_{\text{гидр}} \cdot F_{\text{гидр}}); F_{\text{гидр}} = \frac{1 - C_{\text{эп}}/C_{\text{исх}}}{1 + C_{\text{эп}} \cdot \Delta_{\text{гидр}}} \quad (3)$$

Аналогично можно обработать полимераналогичную реакцию аминирования эпоксидных групп, или какую-то другую:



Величина привеса  $\Delta_{\text{ам}}$  в этом случае равна  $\text{ММ}_{\text{ам}}/1000$ . А измененная за счет привеса концентрация эпоксидных групп ( $C_{\text{кон}}$ ) составит:

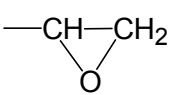
$$C_{\text{кон}} = \frac{C_{\text{исх}}}{1 + F_{\text{ам}} \cdot \Delta_{\text{ам}} \cdot C_{\text{исх}}} = \frac{1}{1/C_{\text{исх}} + F_{\text{ам}} \cdot \Delta_{\text{ам}}} \quad (4)$$

Определение степени превращения проводится с учетом экспериментальной концентрации аминогрупп по элементному анализу или по величинам емкости аминогрупп в конечном продукте ( $C_{\text{ам}}$ ). Причем последний способ функционального анализа при соблюдении условий сушки образца отличается наибольшей точностью  $\pm 0,02$  ммоль/г.

$$F_{\text{ам}} = \frac{C_{\text{ам}}}{C_{\text{кон}}} = C_{\text{ам}} \cdot \left( \frac{1}{C_{\text{исх}}} + F_{\text{ам}} \cdot D_{\text{ам}} \right) = \frac{C_{\text{ам}}}{C_{\text{исх}}} + C_{\text{ам}} \cdot F_{\text{ам}} \cdot D_{\text{ам}} \quad (5)$$

В таблице 1 представлены сравнительные расчеты максимально возможных концентраций эпоксидных групп для двух различных потенциальных носителей активных групп сополимеров стирола и глицидилметакрилата со степенями сшивки от 5 до 15 %. Как видно сополимеры ГМА по сравнению с ХМС показывают при различных степенях сшивки большие концентрации активных групп (на 7,4 %). Следует оговориться, что это преимущество может исчезнуть из-за меньшей стойкости к гидролизу эпоксидных групп по сравнению с хлорметильной группой.

Таблица 1. Максимально возможные концентрации функционально-активных групп для различных полимеров.

Полимер	Активные группы	Молекулярная масса звена, г/моль	Степень сшивки	Содержание активных групп в полимере, ммоль/г
Хлорметилированный полистирол (ПС)	-CH <sub>2</sub> Cl	152,5	0	6,557
			0,05	6,230
			0,10	5,902
			0,15	5,574
Полиглицидилметакрилат (ПГМА)		142	0	7,042
			0,05	6,690
			0,10	6,338
			0,15	5,986

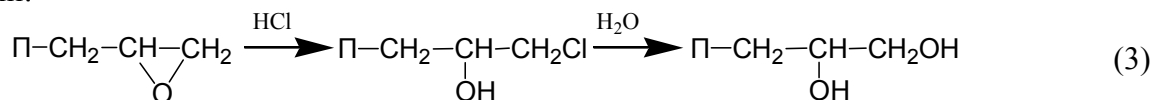
Для дальнейших исследований необходимо было разработать способ определения эпоксидных групп на трехмерных сополимерах.

Для аналитического определения эпоксидных групп в нерастворимых полимерах нами был использован наиболее простой волюметрический вариант присоединения соляной кислоты по эпоксидным группам, который на практике проводится в среде различных растворителей: ацетон, пиридин, смесь хлороформа с пиридином, диоксан, сложные эфиры. Для этого была проведена оптимизация фоновой составляющей раствора соляной кислоты, степени измельчения сополимера и времени контакта.

Реакции гидролиза способствуют деградации эпоксидных групп в водных растворах и даже при хранении на воздухе, причем первые потери групп заметны уже после водно-суспензионной сополимеризации. При этом в зависимости от условий проведения водно-суспензионной сополимеризации: температурного режима и наличия в водной фазе алкилирующих добавок, возможны конкурирующие реакции присоединения к эпоксидным группам, резко снижающие (почти в 3 раза) концентрацию эпоксидных групп в полимере.

О высокой реакционной способности эпоксидных групп при гидролизе в водном растворе соляной кислоты свидетельствуют полученные данные функционального анализа эпоксидных групп в различных режимах гидролиза, проведенные на одном образце сополимера. После гидролиза в водном растворе 0,1 н соляной кислоте остается лишь небольшое количество негидролизованых эпоксидных групп (0,347±0,001 ммоль/г, 0,3 отн. %), а степень гидролиза близка к полной ( $F_{\text{гидр}} = 0,942$ , при погрешности менее 0,1 отн.%).

Увеличение температуры и времени контакта с водными растворами соляной кислоты может приводить к образованию и дальнейшему гидролизу хлоргидринных групп:



Для трехмерных сополимеров ГМА с мало гидрофильными неионогенными группами и высокой степенью сшивки реакция присоединения соляной кислоты может осложняться затруднениями при внутренней диффузии HCl в мало полярную фазу нейтрального сополимера. При этом добавки почти насыщенного раствора хлористого натрия способствуют всаливанию кислоты в сополимер.

Подавление гидролиза в водной среде было достигнуто приготовлением 0,1 М раствора соляной кислоты на фоне 6 М раствора хлористого натрия. При этом количество определяемых эпоксидных групп заметно возрастает ( $4,307 \pm 0,047$  ммоль/г; 1,1 отн. %), а степень гидролиза падает ( $0,322 \pm 0,007$ ; 2,2 отн. %).

Результаты анализа сополимера, полученного водно-суспензионной сополимеризацией с определенными добавками и измененной водной фазой, показали низкую концентрацию эпоксидных групп ( $1,883 \pm 0,070$  ммоль/г; 3,7 отн. %), а степень гидролиза достигала ( $0,691 \pm 0,011$ ; 2,2 отн. %).

При выборе полимерного носителя важно предусмотреть стабильность его активных функциональных групп для дальнейших реакций ПАП, проводимых в различных условиях.

В таблице 2 приведены результаты анализов, характеризующие устойчивость эпоксидных групп в различных средах для сополимера ГМА и ДВБ (5 масс.%), обработанного растворителями перед анализом в различных условиях.

Таблица 2. Результаты анализов содержания эпоксидных групп в сополимере ГМА-ДВБ (5 масс.%)

№ образца	Условия проведения анализа	Обработка образца до анализа	Содержание эпоксидных групп, ммоль/г, $X_{\text{ср}}$	ст. откл.	отн. %	$F_{\text{ср. гидр}}$	ст. откл.	отн. %
1	Гранулы, время контакта 1 сутки в 0,1 н HCl на фоне 6 М р-ра NaCl, t комн.	Без обработки	4,557	0,095	2,1	0,295	0,014	4,6
2	Гранулы, время контакта 1 сутки 0,1 н HCl на фоне 6 М р-р NaCl, t комн.	Кипячение в воде в течении 4 ч	3,093	0,055	1,8	0,509	0,008	1,6
3	Гранулы, время контакта 4 суток, 0,1 н HCl на фоне 6 М р-р NaCl, t комн.	Кипячение в 40% этаноле в течении 4 ч	4,405	0,032	0,7	0,316	0,005	1,4

Как видно по данным таблицы 2 эпоксидные группы показывают достаточную стабильность в водной среде даже при 4-х часовом кипячении (образец №2). При кипячении в воде наблюдается снижение содержания эпоксидных групп по сравнению с исходным образцом (№1) на 21%. Степень гидролиза достигает  $0,509 \pm 0,008$ ; 1,6 отн. %. При переходе к водно-спиртовому раствору в сравнении с водной средой удается избежать заметного снижения концентрации эпоксидных групп. При 4-х часовом кипячении в 40 %-ном этаноле (образец №3) степень гидролиза составила  $0,316 \pm 0,005$ ; 1,4 отн. %, что на 2,8 % выше степени гидролиза необработанного образца, что практически находится в пределах точности определения.

Для оценки возможного возникновения внутридиффузионного торможения при диффузии соляной кислоты в геле сополимера ГМА и ДВБ (5 масс.%) проводили измельчение гранул и увеличение времени контакта анализируемого образца и раствора 0,1 н HCl на фоне 6 М раствора NaCl. Как видно по данным таблицы 3 измельчение образца и увеличение времени контакта не приводит к существенным изменениям концентрации эпоксидных групп. Более того увеличение времени контакта до 7 суток приводит к снижению концентрации эпоксидных групп, очевидно за счет гидролиза хлоргидринных групп. Следует отметить, что даже при использовании не измельченного полимера, величина  $F_{\text{гидр}}$  изменяется всего на 4 % в интервале 0,253-0,295, хотя стандартное отклонение и отн. % несколько возрастают.

Таблица 3. Данные функционального анализа эпоксидных групп

№	Условия проведения анализа	Содержание эпоксидных групп, ммоль/г, $X_{\text{ср}}$	ст. откл.	отн. %	$F_{\text{ср. гидр}}$	ст. откл.	отн. %
1	Гранулы, время контакта 1 сут.	4,557	0,095	2,1	0,295	0,014	4,6
2	Измельченный образец, время контакта 3 сут.	4,847	0,027	0,6	0,253	0,004	1,5
3	Измельченный образец, время контакта 7 сут.	4,682	0,050	1,1	0,277	0,007	2,6

В зависимости от целей исследования оценка концентрации функциональных групп с такой точностью вполне приемлема даже без предварительного измельчения сополимера.

В таблице 4 представлены данные функционального анализа эпоксидных групп по разработанной методике для не измельченного образца, а также величины молярной степени превращений в реакции гидролиза. Как видно стандартные отклонения содержания эпоксидных групп малы и для одной навески, с учетом ее влажности, не превышают 2 отн. %. Среднее значение для трех различных навесок составляет  $4,595 \pm 0,067$  ммоль/г (1,5 отн. %).

Таблица 4. Результаты оценки воспроизводимости разработанного метода анализа эпоксидных групп в полимере.

№ образца	навеска, г	Содержание эпоксидных групп, ммоль/г, $X_{\text{ср}}$	ст. откл.	отн. %	$F_{\text{ср. гидр}}$	ст. откл.	отн. %
1	0,5056	4,621	0,060	1,3	0,286	0,009	3,0
2	0,5039	4,606	0,031	0,7	0,288	0,004	1,6
3	0,5023	4,557	0,095	2,1	0,295	0,014	4,6



От предприятий г. Москвы “Синтез полимерных сорбентов” и от ВНИИХТ были получены образцы сополимера ГМА и 5% ДВБ с эпоксидными группами с содержанием  $\sim 2$  ммоль/г, определенным по стандартной методике. Образцы были проверены по модифицированной методике и показано, что содержание эпоксидных групп в них значительно большее (порядка 4 – 4,6 ммоль/г).

Далее проведены исследования реакции присоединения теотропина на сополимере ГМА и ДВБ (масс. 5%) с целью получения бактерицидного сорбента. Ранее были получены аналогичные сорбенты на более сшитых макропористых матрицах сополимера стирола и ДВБ (масс. 15%), содержащих в своей структуре альдегидные группы. Поэтому представляло интерес использовать для этих целей более линейный по структуре сополимер ГМА и ДВБ, содержащий в своей структуре активные эпоксидные группы и оценить влияние структуры на ожидаемые свойства.

Для получения сорбента проводили обработку сополимера ГМА и ДВБ (масс. 5%) водным раствором теотропина с исходной концентрацией 6 мг/мл при температуре 20°C. Количество связанного теотропина оцененное гравиметрически по привесу составило 0,049 г/г, в то время как для сополимера стирола и ДВБ (масс. 15%) - 0,032 г/г.

## Заключение

В результате проведенных исследований можно рекомендовать модифицированную методику для определения содержания эпоксидных групп в сополимерах с целью дальнейшего расчета молярной степени превращения проводимых реакций получения биоцидных полимерных материалов, а также ряда сорбентов с уникальными свойствами.

## Список литературы

1. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Кумпаненко И.В., Рощин А.В. Высокоселективные гемо- и энтеросорбционные системы на основе полимерных ионитов // Рос.хим.ж.(Ж. Рос.хим. об. им. Д.И.Менделеева). – 2006. - Т.50. № 5. – С.69-76
2. Лейкин Ю.А., Коршак В.В., Гладков С.Ю., Тарасова Т.И., Черкасова Т.А., Халед А. // ВМС. – 1979. - А21 – С.1200-1228
3. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Мещеряков М.А., Зорина А.И. Исследование реакций ПАП на макропористых сополимерах акролеина // Пластмассы. – 1983. №11. - С.13-15
4. ГОСТ 10898.1-84. ИОНИТЫ Методы определения влаги. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 3 с.

---

**Алдошин Александр Сергеевич** – аспирант кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, Москва

**Лейкин Юрий Алексеевич** – д.х.н., профессор кафедры «Проблем устойчивого развития» (ПУР) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Москва

**Aldoshin Alexander S.** – postgraduate of the Problems Sustainable Development Department of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [aldon2258@mail.ru](mailto:aldon2258@mail.ru)

**Leykin Yuriy A.** – Doctor of Chemistry Science, professor of Department Institute of Chemistry and the Problems of Sustainable Development of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, e-mail: [leykinya@umail.ru](mailto:leykinya@umail.ru)

---

УДК 541.183

## Определение формальдегида в воздухе полупроводниковыми газовыми сенсорами

Звягин А.А., Корчагина С.Н., Мешкова Н.Л., Шапошник А.В.

*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж*

Шапошник Д.А., Аминов О.М.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Сергеенко А.И.

*Технопарк «Содружество», Воронеж*

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.

---

### Аннотация

В работе для определения формальдегида использовали полупроводниковые сенсоры на основе мелкодисперсного SnO<sub>2</sub>, с добавками палладия, платины и без добавок. Легирование SnO<sub>2</sub> катализаторами позволяет увеличить отклик сенсора примерно в 10 раз. Для повышения чувствительности и селективности наряду со стационарными температурными режимами использовались также нестационарные режимы.

**Ключевые слова:** формальдегид, наноматериал, газочувствительный слой, полупроводниковые металлоксидные сенсоры, чувствительность, предел обнаружения

In this paper to determine the formaldehyde used semiconductor sensors based on SnO<sub>2</sub>, with the addition of palladium and platinum. Doping SnO<sub>2</sub> catalysts can increase the response of the sensor is about 10. To improve the sensitivity and selectivity, along with stationary temperature were also used transient regimes.

**Keywords:** formaldehyde, nanomaterial, gas-sensitive layer, metal-semiconductor sensors, sensitivity, detection limit

---

### Введение

Формальдегид - одно из наиболее распространенных органических соединений. Его широко применяют в бумажной и в кожевенной отраслях промышленности, а также при производстве взрывчатых веществ, синтетических каучуков и резины.

Высокая химическая активность формальдегида обуславливает его токсичное действие на организм человека. Газообразный формальдегид обладает резким запахом, раздражает слизистые оболочки даже при незначительной концентрации (порядка 20 млн<sup>-1</sup>). Максимально допустимая концентрация формальдегида в воздухе рабочей зоны составляет 10 млн<sup>-1</sup>, или 0,012 мг на 1 л [1].

Смеси, содержащие от 7 до 72 % формальдегида в воздухе, взрывоопасны. Температура воспламенения таких смесей 300 °С.

В связи с высокой токсичностью формальдегида, а также взрывоопасностью его смесей, требуется контролировать содержание формальдегида в воздухе лабораторий, заводских цехов, больниц, а также других помещений, в которых он может использоваться.

---

Для определения формальдегида используют фотоэлектроколориметрию, полярографию и титриметрию. В последнее время рассматривается возможность применения химических газовых сенсоров. Основными преимуществами химических сенсоров являются малые размеры, высокая чувствительность, простота эксплуатации. Особое распространение получили полупроводниковые сенсоры, обладающие высокой стабильностью и чувствительностью по сравнению с термокаталитическими и пьезокварцевыми [2-5].

## Эксперимент

### Создание газочувствительного слоя

Для создания газочувствительного слоя (ГЧС) использовали высокодисперсный материал  $\text{SnO}_2$  (рис 1), полученный из ацетата олова (+2) золь-гель методом [6-7]. Для увеличения отклика сенсора ГЧС  $\text{SnO}_2$  модифицировали добавлением катализаторов Pd, Pt, Pd+Pt. Импрегнирование катализаторами проводили путем тщательного перемешивания нанопорошка с водными растворами нитрат-аммонийных комплексных солей платины и палладия. После предварительного просушивания при 80 °С пропитанный порошок отжигали при 500 °С, в течение 3 часов, при этом происходит восстановление металлов, и на поверхности нанопорошка формируются кристаллы катализатора. Для создания ГЧС полученный порошок тщательно перемешивали с этиленгликолем, наносили на стандартную подложку и отжигали при 700 °С в течение 15 минут (рис 2). После этого подложку со сформированным газочувствительным слоем припаивали к корпусу ТО-8.

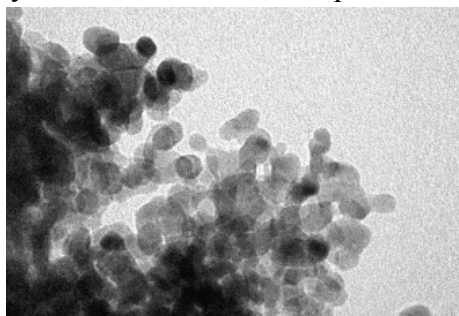


Рис. 1. Изображение  $\text{SnO}_2$  размер частиц порядка 1 нм

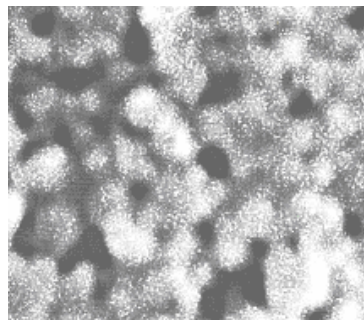


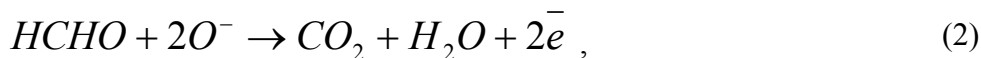
Рис. 2. Изображение поверхности  $\text{SnO}_2$  с добавлением катализатора

*Методика измерений.* Отклик сенсора определяли по относительному изменению сопротивления ГЧС до и после напуска аналита. Эксперимент проводили в проточном режиме с помощью специально разработанной установки, соединенной с компьютером. Установка включала выполненную из политетрафторэтилена газовую камеру с сенсором, а также электронные блоки, управляющие температурой сенсора и регистрирующие его электрическое сопротивление. Программное обеспечение позволяло выводить на монитор в режиме *on-line* электрическое сопротивление сенсора, записывать эти значения в виде файлов и обрабатывать. Для создания газовых смесей использовали установку «Микрогаз-Ф-12» с источником микропотока формальдегида. При стационарных условиях температура сенсора не менялась и составила 350 °С. Нестационарные условия (импульсы) представляли собой поочередный нагрев до 450 °С (3 с) и дальнейшее охлаждение до 100 °С (12 с) [8].

При работе сенсора в атмосфере чистого воздуха на его поверхности происходит восстановление кислорода:



При этом происходит увеличение сопротивления полупроводникового материала. Попадая на поверхность ГЧС, формальдегид окисляется анионом кислорода:



выделяющиеся при этом электроны увеличивают электропроводность ГЧС.

Отклик сенсора  $S$  определяли как относительную разность электропроводностей ГЧС (для нестационарного режима оценивали сопротивление слоя на 14-й секунде цикла, т.е. при минимальной температуре подложки):

$$S = \frac{\sigma_x - \sigma_0}{\sigma_0} , \quad (3)$$

где  $\sigma_x$  - электропроводность в исследуемой среде,  $\sigma_0$  - электропроводность в эталонной среде (в воздухе).

Чувствительность сенсора определяли в виде отношения отклика сенсора, рассчитанного по формуле и выраженного в относительных единицах, к концентрации аналита, представляющей собой объемную долю его паров, выраженную в  $\text{млн}^{-1}$ . Расчет предела обнаружения связан с оценкой относительной разницы дрейфа электропроводности в эталонной среде, также рассчитанной по формуле. Предполагалось, что при концентрации аналита, соответствующей пределу обнаружения, аналитический сигнал превышал дрейф электропроводности в 3 раза.

В работе для определения формальдегида использованы металлоксидные сенсоры с газочувствительными слоями различного состава (табл.1):

- 1)  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$ ,
- 2)  $\text{SnO}_2 + 2\% \text{Pt} + 2\% \text{Pd}$ ,
- 3)  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pt}$ .

На рис. 3 показаны температурные зависимости сопротивления ГЧС на основе  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$  при определении формальдегида различных концентраций в воздухе.

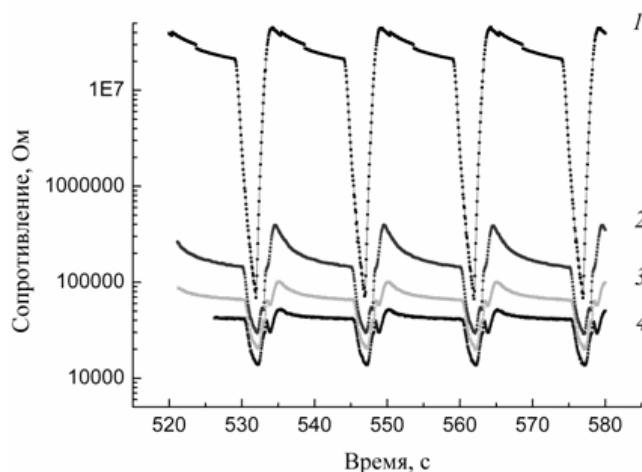


Рис. 3. Зависимость электропроводности сенсора  $\text{SnO}_2 + 3\% \text{Pd}$  от времени в течение 3 циклов по 15 с. 1 – воздух, 2 –  $10 \text{ млн}^{-1}$ , 3 –  $30 \text{ млн}^{-1}$ , 4 –  $100 \text{ млн}^{-1}$

Добавление к воздуху формальдегида приводит к понижению сопротивления ГЧС и меняет форму зависимости электропроводности сенсора от температуры – на кривой появляются дополнительные пики. Характер кинетической кривой

определяется процессами хемосорбции кислорода и формальдегида, а также процессами десорбции продуктов химического взаимодействия (2).

На рис. 4 показаны градуировочные графики сенсоров при определении формальдегида в воздухе.

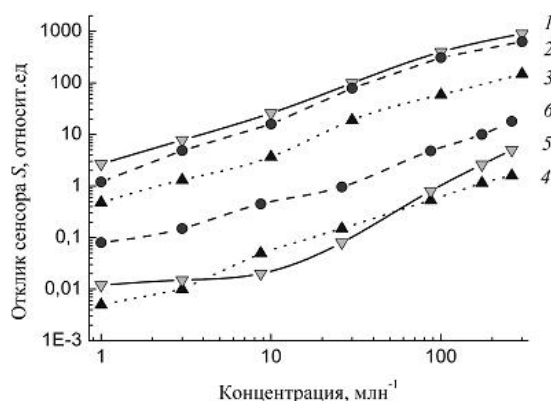


Рис.4. Градуировочные зависимости откликов сенсора при изменении концентрации формальдегида в воздухе: нестационарные условия  
1)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pd}$ , 2)  $\text{SnO}_2+2\%\text{Pt}+2\%\text{Pd}$ , 3)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pt}$ ; стационарные условия  
4)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pt}$ , 5)  $\text{SnO}_2+3\%\text{Pd}$ , 6)  $\text{SnO}_2+2\%\text{Pt}+2\%\text{Pd}$

Использование температурной модуляции позволило увеличить отклики сенсоров и снизить пределы обнаружения формальдегида (табл.1).

Таблица 1. Чувствительность и пределы обнаружения\* металлоксидных полупроводниковых сенсоров при определении формальдегида

Вид сенсора, режим работы	Чувствительность, отн.ед./млн <sup>-1</sup>	Предел обнаружения, млн <sup>-1</sup>
$\text{SnO}_2$ (стационар)	$0,003\pm 0,001$	112,5
$\text{SnO}_2/\text{Pd}$ (импульсы)	$2,59\pm 0,31$	<1
$\text{SnO}_2/\text{Pd}$ (стационар)	$0,019\pm 0,02$	11,8
$\text{SnO}_2/\text{Pt}$ (импульсы)	$0,370\pm 0,01$	<1
$\text{SnO}_2/\text{Pt}$ (стационар)	$0,006\pm 0,002$	37,5
$\text{SnO}_2/(\text{Pd}+\text{Pt})$ (импульсы)	$1,59\pm 0,19$	<1
$\text{SnO}_2/(\text{Pd}+\text{Pt})$ (стационар)	$0,069\pm 0,013$	3,2

\*Примечание. В связи с трудностью создания сертифицированных газовых смесей с концентрацией аналита менее 1 млн<sup>-1</sup> концентраций аналита может быть сравнима с погрешностью метода анализа.

## Заключение

Применение термомодуляции позволило увеличить чувствительность сенсоров и снизить предел обнаружения формальдегида. Сенсор на основе диоксида олова с добавлением палладия в импульсном режиме позволяет определять концентрации формальдегида в воздухе менее 1 млн<sup>-1</sup>.

## Список литературы

1. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. Москва: 1991.
2. Каттралл Р.В. Химические сенсоры / М.: Научный мир. 2000. С.509.
3. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры / М.: Техносфера. 2005. С.336.
4. Белкова Г.В. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим.наук. Москва: ИХФ им. Л.Я. Карпова, 2009.116с.
5. Кудинов Д.С. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим.наук. Краснодар: КубГУ, 2005.150с.
6. Pavelko R.G., Vasiliev A.A., Vilanova X., Sevastyanov V.G. Long-term stability of SnO<sub>2</sub> gas sensors//Sens. and Actuators. 2008. B.137. P.637–643.
7. Звягин А.А., Васильев А.А., Корчагина С.Н., Шапошник А.В., Шапошник Д.А.. Получение высокодисперсного материала на основе диоксида олова для создания газочувствительного слоя сенсора / Материалы 7 Всероссийской конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)». Воронеж.2009, 142-143 с.
8. Шапошник А.В., Звягин А.А., Васильев А.А., Рябцев С.В., Шапошник Д.А., Назаренко И.Н. Определение оптимальных температурных режимов работы полупроводниковых сенсоров//Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8, Вып.3. С. 501-505.

**Звягин Алексей Алексеевич** – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж, тел.(4732) 53-76-78

**Корчагина Светлана Николаевна** – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Мешкова Наталья Леонидовна** – аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Шапошник Алексей Владимирович** – профессор, заведующий кафедрой химии, Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Шапошник Дмитрий Алексеевич** – аспирант, Воронежский государственный университет, тел. (4732) 53-76-78

**Аминов Олег Максимович** – Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Сергиенко Анатолий Иванович** – Воронежский государственный аграрный университет им. К.Д. Глинки, Воронеж

**Zviagin Alexey A.** – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh, e-mail: [a.a.zviagin@rambler.com](mailto:a.a.zviagin@rambler.com)

**Korchagina Svetlana N.** – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

**Meshkova Natalya L.** – postgraduate student, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

**Shaposhnik Alexey V.** – professor, chair of chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh,

**Shaposhnik Dmitriy A.** – postgraduate student, chair of analytic chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Aminov Oleg M.** – Voronezh State Agrarian University, chair of chemistry, Voronezh

**Sergienko Anatouliy** – Voronezh State Agrarian University, chair of chemistry, Voronezh

## Безэталонный молекулярный спектральный анализ катионообменников

Нечаева Л.С., Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Селеменев В.Ф.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 28.06.2010 г.

### Аннотация

Разработан способ определения структуры супрамолекулярных систем на основе квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования в совокупности с анализом их ИК и ЯМР спектров. Апробация метода проведена на примере исследования структуры сульфокатионообменников в формах катионов щелочных металлов и карбоксильного катионообменника в Na-форме. В результате анализа установлена диссоциация ионной пары в данных системах.

**Ключевые слова:** структурно-групповой анализ, супрамолекулярная система, карбоксильный катионообменник, сульфокатионообменник, Gaussian 03, ИК спектр, ЯМР спектр

The way definition of structure of supramolecular systems is developed on the basis of quantum-chemical and molecular-dynamic simulation in aggregate with the analysis them IR and NMR spectra. The approbation of the method is carried out on an example research of structure of sulfocation-exchangers in the forms cations of alkaline metals and carboxylic cation-exchanger in the Na-form. In the result of the analysis is established dissociation of the ion pair in the given systems.

**Keywords:** structural - group analysis, supramolecular systems, carboxylic cation-exchanger, sulfocation-exchanger, Gaussian 03, IR spectrum, NMR spectrum

### Введение

Методология восстановления структуры химических соединений на основе анализа ИК и ЯМР спектров в настоящее время достаточно хорошо разработана для систем с ковалентными связями [1]. В этих методах структурные фрагменты исследуемой системы выявляются на основе логического анализа экспериментальных ИК и ЯМР спектров и спектро-структурных корреляций, а полная структура вещества устанавливается комбинацией выявленных фрагментов на основе свойства валентности и направленности химических связей. Длины связей и валентные углы предполагаются при этом известными и стандартными. Значительные трудности возникают при создании методов безэталонного структурно-группового анализа объектов супрамолекулярной химии. В супрамолекулярной химии определяющую роль играют нековалентные взаимодействия, являющиеся в целом более слабыми, чем ковалентные связи. В области слабых взаимодействий длины связей и углы между связями зависят от окружения, а при отнесении полос ИК спектров к отдельным функциональным группам необходимо правильно проинтерпретировать влияние межмолекулярных взаимодействий. Поэтому методы безэталонного структурно-группового анализа и идентификации веществ, разработанные для соединений с ковалентными связями для объектов супрамолекулярной химии неприменимы. Структура супрамолекулярных соединений устанавливается обычно на основе анализа информации, полученной либо физико-химическими методами, либо методами компьютерного моделирования. Однако физико-химические методы не могут дать полной картины структуры

супрамолекулярной системы, а квантово-химические расчеты систем, в которых возможны различные способы связывания молекул, часто дают несколько вариантов структур и возникает проблема их достоверности. Корректная супрамолекулярная структура может быть получена в результате комплексного подхода, включающего совокупное квантово-химическое и спектральное исследование, однако такие исследования в литературе отсутствуют.

Важнейшую роль в супрамолекулярной химии играют водородные связи. К супрамолекулярным системам с надмолекулярной структурой, сформированной посредством водородных связей и электростатических взаимодействий, относятся ионообменники, широко используемые в аналитической химии для хроматографического разделения и концентрирования веществ. Сущность многих процессов с участием ионообменников может быть понята на основе анализа структуры данных систем на молекулярном уровне. Недостаточная информация о структурной организации молекул воды вблизи фиксированного и подвижного ионов в ионообменниках не позволяет выяснить особенности механизма удерживания при хроматографическом разделении на ионообменниках, выполнить корректный расчет характеристик удерживания, понять причину различия эффективности ионообменников для целей концентрирования веществ и др.

### **Теоретическая часть**

Развитый в настоящей работе безэталонный структурно-групповой анализ супрамолекулярных систем, в которых надмолекулярная структура формируется из молекул воды, состоит из следующих этапов:

1. Установление молекулярных компонент супрамолекулярной системы и их функциональных групп.

2. Установление предположительного окружения данных функциональных групп в рамках приближенной модели, явно учитывающей небольшое число молекул воды. Получение математических эталонов ИК и ЯМР спектров функциональных групп в рамках этой модели (при анализе систем с большим числом молекул воды используется модель сольватации). Сопоставление экспериментальных ИК и ЯМР спектров с математическими эталонами, выявление на этой основе наиболее вероятного соединения молекулярных компонент в супрамолекулярную структуру.

3. Построение репрезентативных фрагментов супрамолекулярной системы посредством добавления необходимого количества молекул воды в структуры, полученные на втором этапе, их оптимизация методами квантовой химии без применения модели сольватации.

4. Верификация наиболее вероятной структуры методом молекулярной динамики.

Разработанный способ применен к установлению структуры катионообменников. Составные фрагменты повторяющегося звена ионообменника известны: фиксированный ион, закрепленный на углеводородной матрице, подвижный ион, молекулы воды, связанные водородными связями. Неизвестно, как соединены между собой эти части на атомно-молекулярном уровне.

Фиксированный ион ионообменника может образовывать с противоионом гидраторазделенную или контактную ионную пару. Для установления структуры гидратированной ионной пары проведена оптимизация и рассчитаны ИК и ЯМР спектры репрезентативных фрагментов карбоксильного катионообменника (Na-форма), сульфокатионообменника (Li-, Na- и K-формы) и перфторированной



сульфокатионитовой мембраны (Li- и Na-формы) с контактной и гидраторазделенной ионными парами. Оптимизацию и расчет ИК и ЯМР спектров проводили с помощью программы Gaussian03 [2].

В качестве стартовых структур второго этапа анализа рассматривали фрагменты карбоксильного катионообменника КБ-4 в натриевой форме с низким и высоким влагосодержанием, приведенные на рис. 1 и 2. Структуру и спектры систем с высоким влагосодержанием рассчитывали с использованием метода РСМ (модель поляризационного континуума Tomasi), встроенного в программу Gaussian03 [3], при применении которого репрезентативный фрагмент катионообменника помещали в полость, находящуюся в растворителе (воде). Аналогично выбирались стартовые структуры второго этапа анализа для репрезентативных фрагментов сульфокатионообменника и перфторированной сульфокатионитовой мембраны.

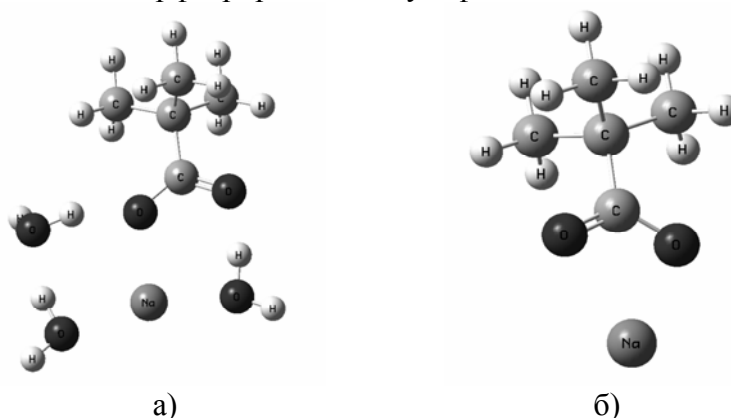


Рис. 1. Стартовые фрагменты карбоксильного катионообменника с низким влагосодержанием: а) безводная структура с контактной ионной парой  $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- \text{Na}^+$ ; б) структура с контактной ионной парой и тремя молекулами воды  $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- \text{Na}^+ (\text{H}_2\text{O})_3$

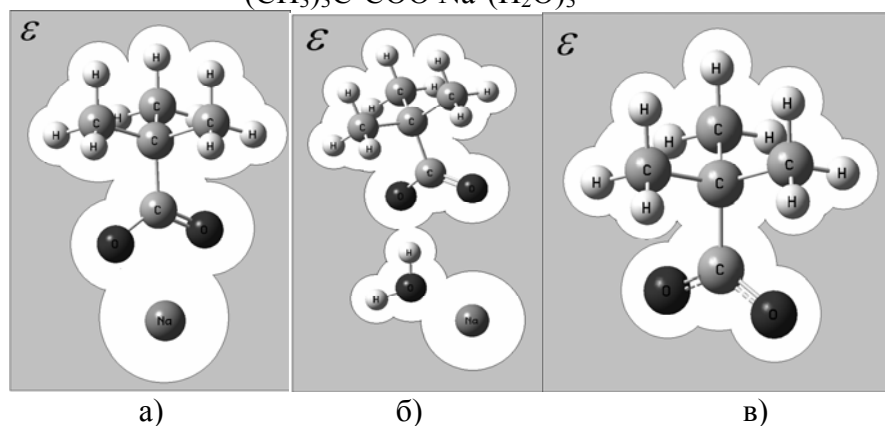


Рис. 2. Стартовые структуры карбоксильного катионообменника с высоким влагосодержанием, рассчитанные с использованием метода РСМ (репрезентативный фрагмент катионообменника помещен в полость, находящуюся в воде): а) структура с контактной ионной парой  $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- \text{Na}^+$ ; б) структура с гидраторазделенной ионной парой  $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^- (\text{H}_2\text{O}) \text{Na}^+$ ; в) структура с гидраторазделенной ионной парой  $(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-$ , в которой катион отделен от фиксированной группы большим количеством молекул воды и не влияет на частоту ее колебаний.

Для установления наиболее вероятной структуры ионной пары карбоксильного катионообменника и сульфокатионообменника проанализированы частоты колебаний карбоксилатной (сульфонатной) группы в оптимизированных репрезентативных

фрагментах с контактной и гидраторазделенной ионными парами, представленных на рис. 1, 2. В табл. 1, 2 приведены рассчитанные частоты валентных колебаний функциональных групп оптимизированных структур исследованных катионообменников.

Таблица 1. Рассчитанные частоты колебаний карбоксилатной группы оптимизированных структур катионообменника КБ-4 методом B3LYP/6-31G(d,p)

№	Структура	Ионная пара	Частоты колебаний группы $-\text{COO}^-$ , $\text{см}^{-1}$	
			асимметричное	симметричное
1	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+$	контактная	1581	1453
2	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_3$	контактная	1609	1454
3	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-\text{Na}^{+*}$	контактная	1551	1445
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^-(\text{H}_2\text{O})\text{Na}^{+*}$	гидраторазделенная	1564	1380
5	$(\text{CH}_3)_3\text{C-COO}^{-*}$	гидраторазделенная	1555	1379
экспериментальные частоты воздушно-сухого образца катионообменника КБ-4 в Na-форме			$1559 \pm 5^{**}$	$1384 \pm 5^{**}$

\* Расчет проведен с использованием метода РСМ. \*\* Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и  $f = 3$  степенях свободы.

Таблица 2. Рассчитанные частоты валентных колебаний сульфонатной группы катионообменника КУ-2 в Li-, Na- и K-формах методом HF в базисе 6-311G(d,p)

Форма	Структура	Частоты валентных колебаний сульфонатной группы, $\text{см}^{-1}$				
		симметричное	асимметричное (дублет)		расщепление дублета 1200, $\Delta_{\text{SO}_3}^{\text{as}}$	
					расчет	экспер.**
Li	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Li}^+$	1042	1133	1340	207	$38 \pm 7^{***}$
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	1045	1142	1330	188	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Li}^{+*}$	1040	1170	1224	54	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{Li}^{+*}$	1039	1185	1221	36	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^{-*}$	1036	1199	1209	10	-
Na	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+$	1046	1171	1318	147	$33 \pm 7^{***}$
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})$	1052	1200	1253	53	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{Na}^{+*}$	1039	1178	1223	45	
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{Na}^{+*}$	1039	1187	1219	32	
K	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{K}^+$	1052	1189	1308	119	$32 \pm 7^{***}$
	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{K}^{+*}$	1038	1185	1216	31	

\* Расчет проведен с использованием метода РСМ. \*\* Экспериментальное значение величины расщепления дублета асимметричных колебаний сульфонатной группы воздушно-сухого образца сульфокатионообменника. \*\*\* Доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и  $f = 3$ .

В рамках второго этапа анализа также проведено исследование химических сдвигов ядер лития, натрия и калия во фрагментах ионообменных систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами. Рассчитанные и экспериментальные химические сдвиги  $\delta$  ядер противоположно заряженных оптимизированных фрагментов перфторированной мембраны и сульфокатионообменника представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3. Теоретические и экспериментальные химические сдвиги ядер противоположно заряженных в исследованных репрезентативных фрагментах перфторированной сульфокатионитовой мембраны

Структура	Ионная пара	Химический сдвиг, $\delta$ , м.д.			
		ядер ${}^7\text{Li}$		ядер ${}^{23}\text{Na}$	
		расчет	эксперимент [5]	расчет	эксперимент [5]
$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_3^- \text{M}^+$	контактная	1.5	1.2	18.4	16.0
$\text{CF}_3\text{-O-(CF}_2)_2\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{M}^+ *$	гидраторазд.	0.1	0.3	2.7	3.0

Таблица 4. Рассчитанные химические сдвиги ядер противоположно заряженных в репрезентативных фрагментах катионообменника КУ-2 методом HF/6-311G(d,p)

Структура	Ионная пара	Химический сдвиг, $\delta$ , м.д.		
		ядер ${}^7\text{Li}$	ядер ${}^{23}\text{Na}$	ядер ${}^{39}\text{K}$
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- \text{M}^+$	контактная	3.1	24.5	33.1
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^- (\text{H}_2\text{O})\text{M}^+ *$	гидраторазд.	0.9	1.1	2.2

\* Расчет проведен с использованием метода РСМ.

## Эксперимент

Подготовку образцов карбоксильного катионообменника КБ-4 и сульфокатионообменника КУ-2×8 для получения ИК спектров проводили по стандартной методике [4]. ИК спектры подготовленных образцов ионообменников снимали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70 фирмы Bruker. Спектры снимали в области волновых чисел от 500 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Частоты валентных колебаний карбоксильных и сульфонатных групп исследуемых катионообменников, полученные экспериментально, приведены в табл. 1, 2.

## Обсуждение результатов

Как следует из табл. 1, 2, рассчитанные частоты валентных колебаний функциональных групп структур катионообменников с гидраторазделенной ионной парой попадают в доверительный интервал значений экспериментальных частот, вычисленный с вероятностью  $P = 0,95$ . Для структур с контактной ионной парой значения частот колебаний находятся за пределами доверительного интервала экспериментальных частот. Т.о. различие частот валентных колебаний функциональных групп для структур с контактной и гидраторазделенной ионами

парами дает возможность использовать данные частоты в качестве критерия наличия молекул воды между фиксированным и подвижным ионами.

При исследовании теоретических ЯМР спектров репрезентативных фрагментов исследованных ионообменных систем получено (табл. 3-4), что переход от структуры с контактной ионной парой к структуре с гидраторазделенной парой сопровождается уменьшением величины химического сдвига ядер  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$  и  $^{39}\text{K}$ . Это свидетельствует о том, что окружения катионов в случае гидраторазделенной пары в ионообменнике и в водном растворе близки. В случае контактной ионной пары увеличение химического сдвига объясняется образованием ионной связи между фиксированным и подвижным ионами. Различие  $\delta$  для систем с контактной и гидраторазделенной ионными парами позволяет использовать величину химического сдвига для установления наличия молекул воды между фиксированным и подвижным ионами.

Таким образом, анализ ИК и ЯМР спектров ионообменных систем показал, что в исследованных набухших катионообменниках, экспериментальные значения частот валентных колебаний функциональных групп и химических сдвигов ядер протонных хорошо согласуются с рассчитанными для структур с гидраторазделенными ионными парами. Отсюда сделан вывод о диссоциации ионной пары в данных системах.

На следующем этапе анализа к наиболее вероятным структурам карбоксильного катионообменника и сульфокатионообменника, которые получены на втором этапе с использованием модели РСМ, добавлены молекулы воды. Проведена оптимизация данных структур с гидраторазделенной ионной парой, содержащих десять молекул воды. Рассчитанная структура репрезентативного фрагмента карбоксильного катионообменника в натриевой форме с десятью молекулами воды представлена на рис. 3.

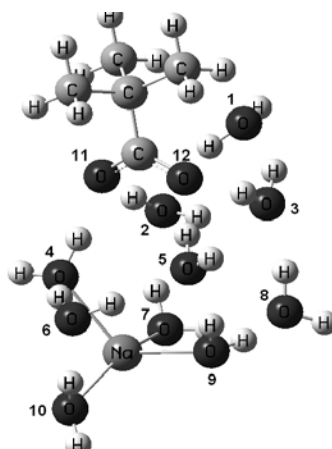


Рис. 3. Оптимизированная структура репрезентативного фрагмента карбоксильного катионообменника КБ-4 в натриевой форме с десятью молекулами воды

Анализ водородных связей между молекулами воды, структурированными вблизи функциональных групп, показывает (табл. 5), что длины Н-мостиков в оптимизированных структурах репрезентативных фрагментов сульфокатионообменника и карбоксильного катионообменника больше, чем в воде с ненарушенной структурой (0,278 нм). Ослабление водородных связей между молекулами воды обусловлено разрушением сетки водородных связей катионообменниками, фиксированные группы которых обладают отрицательным типом гидратации.

Таблица 5. Расстояние между атомами кислорода молекул воды, образующих водородную связь в оптимизированных структурах репрезентативных фрагментов карбоксильного и сульфокатионообменников

Карбоксильный катионообменник		Сульфокатионообменник			
Противоион - Na <sup>+</sup>		Противоион - Li <sup>+</sup>		Противоион - Na <sup>+</sup>	
Структура	Расстояние, нм	Структура	Расстояние, нм	Структура	Расстояние, нм
O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(4)</sub>	0,280	O <sub>(4)</sub> ... O <sub>(2)</sub>	0,277	O <sub>(4)</sub> ... O <sub>(2)</sub>	0,277
O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(5)</sub>	0,285	O <sub>(2)</sub> ... O <sub>(3)</sub>	0,280	O <sub>(2)</sub> ... O <sub>(3)</sub>	0,282
O <sub>(9)</sub> ... O <sub>(5)</sub>	0,281	O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(3)</sub>	0,283	O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(3)</sub>	0,284
O <sub>(9)</sub> ... O <sub>(8)</sub>	0,278	O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(5)</sub>	0,277	O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(5)</sub>	0,279
O <sub>(7)</sub> ... O <sub>(8)</sub>	0,285	O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(9)</sub>	0,282	O <sub>(6)</sub> ... O <sub>(9)</sub>	0,282
O <sub>(8)</sub> ... O <sub>(3)</sub>	0,278	O <sub>(9)</sub> ... O <sub>(7)</sub>	0,279	O <sub>(9)</sub> ... O <sub>(7)</sub>	0,280
O <sub>(3)</sub> ... O <sub>(1)</sub>	0,279	O <sub>(9)</sub> ... O <sub>(10)</sub>	0,282	O <sub>(9)</sub> ... O <sub>(10)</sub>	0,284
O <sub>(1)</sub> ... O <sub>(2)</sub>	0,282	O <sub>(10)</sub> ... O <sub>(8)</sub>	0,285	O <sub>(10)</sub> ... O <sub>(8)</sub>	0,280
Среднее расстояние	0,281	Среднее расстояние	0,281	Среднее расстояние	0,281

В результате расчета установлено, что даже в случае положительного типа гидратации противоиона в исследованных катионообменниках совместное воздействие катиона и аниона на структуру воды такое же как в случае ионов с отрицательным типом гидратации. Таким образом разрушающее действие отрицательно гидратированной фиксированной группы преобладает над ориентирующим действием положительно гидратированного катиона.

На заключительном этапе структурно-группового анализа для верификации наиболее вероятной структуры катионообменников применено молекулярно-динамическое моделирование. Взаимное расположение фиксированного и подвижных ионов в структурах сульфокатионообменника и карбоксильного катионообменника исследовалось методом молекулярной динамики с использованием программы МоДур [6]. Метод молекулярной динамики позволяет рассчитать траекторию движения подвижного иона для любого начального расположения пары противоион – фиксированный ион. Исследуемая модель включала в себя два составных повторяющихся звена (СПЗ) ионообменников в Na-форме, помещенных в водное окружение. В качестве начальной структуры исследуемых ионообменников выбрана структура с контактной ионной парой. Расчет показал, что с течением времени молекулы воды внедряются между фиксированным и подвижным ионом, т.е. происходит диссоциация ионной пары.

При анализе результатов, полученных методом молекулярной динамики, исследованы функции распределения расстояний между противоионом и фиксированным ионом  $c(r)$ . На рис. 4, 5 представлены зависимости  $c(r)$  для расстояний между катионом Na<sup>+</sup> и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатных групп первого и второго составных повторяющихся звеньев сульфокатионообменника, соответственно. Как следует из рис. 4, при расчете до 250 пс сохраняется контактная ионная пара, расстояние между ионом натрия и ближайшим к нему атомом кислорода сульфонатной группы первого СПЗ сульфокатионообменника равно 0.23 нм. В интервале времени от 250 до 400 пс молекулы воды внедряются между подвижным ионом и атомами кислорода первой сульфонатной группы, следствием чего является увеличение расстояния Na – O до 0.48 нм. Как видно из рис.

5, диссоциация пары катион – фиксированный ион второго СПЗ сульфокатионообменника происходит при времени расчета более 400 пс. Аналогичные результаты структурно-динамического анализа получены для фрагментов карбоксильного катионообменника.

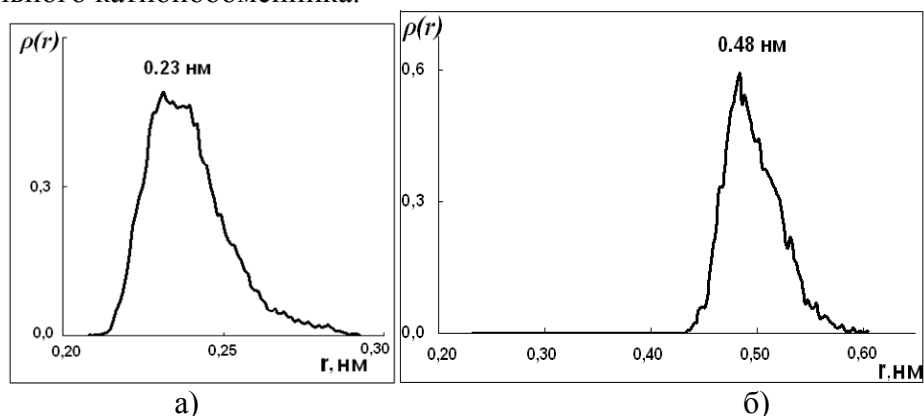


Рис. 4. Функции распределения расстояний  $c(r)$  между катионом  $\text{Na}^+$  и ближайшим атомом кислорода сульфонатной группы первого СПЗ сульфокатионообменника: а) время расчета 250 пс, б) время расчета 400 пс

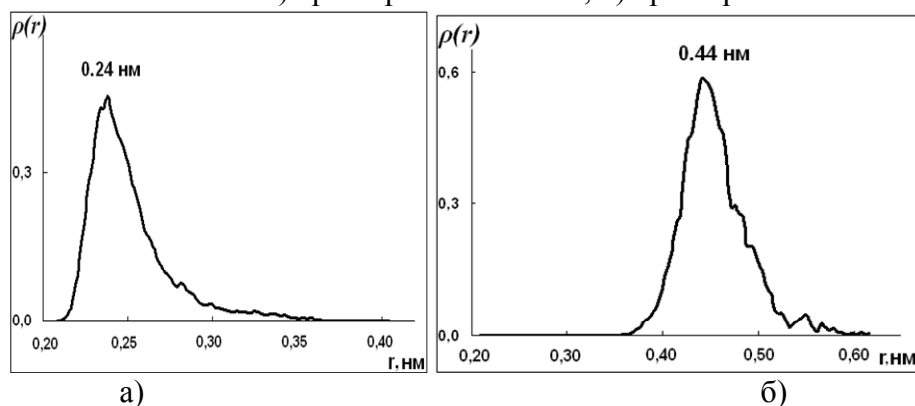


Рис. 5. Функции распределения расстояний  $c(r)$  между катионом  $\text{Na}^+$  и ближайшим атомом кислорода сульфонатной группы второго СПЗ сульфокатионообменника: а) время расчета 400 пс, б) время расчета 600 пс

Расчет, проведенный методом молекулярной динамики, подтвердил, что в набухших сульфокатионообменнике и карбоксильном ионообменнике происходит диссоциация ионной пары. Наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами позволяет сделать вывод, что удерживание ионов в ионообменнике при хроматографическом разделении осуществляется не только за счет электростатического взаимодействия фиксированного и подвижного иона, но и за счет водородной связи между гидратными оболочками противоионов.

## Заключение

1. На основании проведенного безэталонного молекулярного спектрального анализа ионообменных систем сделан вывод о том, что в набухших сульфокатионообменнике, карбоксильном катионообменнике и перфторированной сульфокатионитовой мембране имеют место гидраторазделенные ионные пары.

2. На основе структурного анализа оптимизированных репрезентативных фрагментов исследованных катионообменников установлено увеличение длин водородных мостиков, образующихся между молекулами воды, структурированными вблизи функциональных групп, по сравнению с данными связями в воде с ненарушенной структурой. Это указывает на ослабление водородных связей, образующихся между молекулами воды вблизи функциональных групп, что объясняется отрицательным типом гидратации фиксированного иона.

3. Наличие молекул воды между фиксированным и подвижным ионами в оптимизированной структуре позволяет сделать вывод о том, что для элементарного транспортного акта противоиона в сульфокатионообменнике и карбоксильном катионообменнике необходим разрыв водородной связи между гидратными оболочками противоионов и ионной связи между фиксированным и подвижным ионами.

*Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.*

### Список литературы

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безталлонный молекулярный спектральный анализ / Л.А. Грибов, В.И. Баранов, М.Е. Эляшберг. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 320 с.
2. Frish M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria G. E.; Robb M. A.; Cheeseman J. R.; Zakrzewski V. G.; Montgomery J. A.; Stratmann R. E.; Burant J. C.; Dapprich S.; Millam J. M.; Daniels A. D.; Kudin K. N.; Strain M. C.; Farkas O.; Tomasi J.; Barone V.; Cossi M.; Cammi R.; Mennucci B.; Pomelli C.; Adamo C.; Clifford S.; Ochterski J.; Petersson G. A.; Ayala P. Y.; Cui Q.; Morokuma K.; Malick D. K.; Rabuck A. D.; Raghavachari K.; Foresman J. B.; Cioslowski J.; Ortiz J. V.; Stefanov B. B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Gomperts R.; Martin R. L.; Fox D. J.; Keith T.; Al-Laham M. A.; Peng C. Y.; Nanayakkara A.; Gonzalez C.; Challacombe M.; Gill P. M. W.; Johnson B. G.; Chen W.; Wong M. W.; Andres J. L.; Head-Gordon M., Re-plogle E. S. Pople, J. A. Gaussian 03. Gaussian Inc.: Pittsburg, PA, 2003.
3. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frisch M.J. Solvent effects. Influence of cavity shape, truncation of electrostatics, and electron correlation on ab initio reaction field calculations // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 40. P. 16098-16104.
4. Практикум по ионному обмену : учеб. пособие / Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Иванов В.А., Горшков В.И., Тимофеевская В.Д. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. – 160 с.
5. Волков В.И. Избирательный ионный и молекулярный транспорт в ионообменных мембранах по данным магнитного резонанса : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В.И. Волков. – Москва, 1994. – 269 с.
6. Molecular Dynamic Modeling Package MoDyp. Version 1.13 build 1a / K.V. Shaitan [et al]. – MSU MDL, M., 2001.

---

**Нечаева Людмила Станиславовна** - аспирант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Nechaeva Ludmila S.** - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, E-mail: [lsnechaeva06@yandex.ru](mailto:lsnechaeva06@yandex.ru)

**Бутырская Елена Васильевна** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Шапошник Владимир Алексеевич** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Селеменев Владимир Федорович** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета, Воронеж

**Butyrskaya Elena Vasil'evna** - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Shaposhnik Vladimir Alexeevich** - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

**Selemenev Vladimir Fedorovich** - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.13:621.35977

## Нелинейный транспорт комплексоната кальция через анионообменную мембрану при электродиализе

Фам Тхи Ле На, Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Макарова М.А.

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 18.05.2010 г.

### Аннотация

Исследована зависимость потоков комплексоната кальция через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока. Найдено, что при низких плотностях тока функция имеет линейный характер, затем при превышении предельных плотностей тока наблюдается снижение потоков, вследствие барьерного действия водородных ионов, образующихся при необратимой диссоциации молекул воды на межфазной поверхности раствора и мембраны. При дальнейшем увеличении плотности потока сопряженный транспорт гидроксильных ионов с комплексонатом кальция приводит к увеличению потоков.

**Ключевые слова:** Электродиализ, анионообменная мембрана, образование и распад комплексов, барьерный эффект, сопряженный транспорт.

The dependence of fluxes of calcium complexonate through anion-exchange membrane MA-41 on current densities has been investigated. We have found that, at low current densities the function is linear, then in excess of the limiting current density the flux decreases because of the barrier effect of hydrogen ions, formed during irreversible dissociation of water molecules at the interface of solution and membrane. At further increase of current density, the conjugated transport of hydroxyl ions with calcium complexonate leads to increase of the fluxes.

**Keywords:** Electrodialysis, anion-exchange membrane, formation and destruction of complexes, barrier effect, conjugated transport

### Введение

В ряде работ был изучен транспорт этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) через анионообменную мембрану на разных стадиях концентрационной поляризации [1,2]. Для теории и практики электродиализа более актуальным является исследование транспорта комплексов ЭДТА с ионами металлов, которое стало целью настоящей работы.

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на 7 секций чередующимися анионообменными мембранами МА-41 и катионообменными



мембранами МК-40. Нумерация начинается с анодной и заканчивается катодной секцией. Через секцию 4 пропускали исследуемый раствор комплексоната кальция с линейной скоростью 0.05 см/с. Через секции 2 и 6 пропускали 0.5 М раствор, а через секции 1,3,5,7 0.001 М растворы нитрата аммония. Источником постоянного стабилизированного тока был выпрямитель УИП-1. Силу тока контролировали амперметром М-104. В вытекающем растворе из секции 3 определяли методом пламенной фотометрии содержание кальция и методом прямой потенциометрии со стеклянным электродом концентрацию водородных ионов.

Результаты экспериментов представляли в виде зависимостей потоков через анионообменную мембрану  $J = M / S \cdot t$ , характеризующих число молей комплексоната кальция, перенесенных через единицу поверхности мембраны в единицу времени (рис. 1).

Кривые можно разбить на три участка. Первый участок соответствует линейному транспорту комплексоната через анионообменную мембрану (рис.1) в соответствии с уравнением

$$J = \frac{j \bar{t}_i}{z_i F},$$

где  $j$  - плотность тока,  $\bar{t}_i$  - число переноса противоиона в мембране,  $z_i$  - число зарядов иона,  $F$  - число Фарадея.

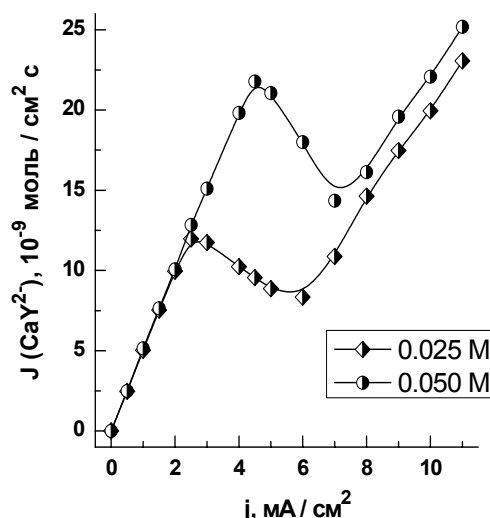


Рис. 1. Зависимость потока комплексоната кальция от плотности тока через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока

При увеличении плотности тока на кривых рис.1 наблюдается максимум и уменьшение потоков комплексоната. Его причиной является необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе анионообменной мембраны и раствора в секции 4. Гидроксильные ионы, образующиеся при диссоциации молекул воды, необратимо мигрируют через мембрану, а в растворе остаются водородные ионы, которые вступают в реакцию с анионом комплексоната, вызывая его разрушение



Это явление было ранее детально изучено для электромиграции аминокислот и названо барьерным эффектом. Совершенно очевидно, что этот эффект проявляется при переносе комплексоната кальция, что показано на рис 2 схемами 2 и 3. Схема 2 иллюстрирует процесс необратимой диссоциации на межфазной границе

анионообменной мембраны и раствора, а схема 3 барьерный эффект, заключающийся в уменьшении потоков комплексоната вследствие разрушения комплекса по реакции (1).

Одновременно при электродиализе комплексоната на границе катионообменной мембраны и раствора секции 4 возникает процесс необратимой диссоциации молекул воды, вызванный избирательным отводом водородных ионов через мембрану [4]. Оставшиеся гидроксильные ионы мигрируют к аноду и вступают в реакцию нейтрализации с водородными ионами, создающими барьер для электромиграции комплексоната.

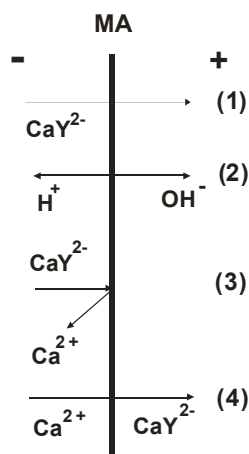
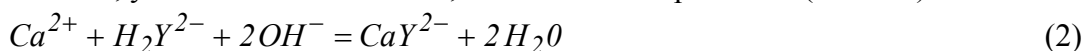


Рис. 2. Схема процессов на границе анионообменной мембраны и раствора при электродиализе на разных стадиях концентрационной поляризации.

МА- анионообменная мембрана, 1 – линейный транспорт, 2 – процесс необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе, 3 – барьерный эффект, 4 – сопряженный транспорт гидроксильных ионов и комплексоната кальция

При высоких плотностях тока начинается сопряженный транспорт ионов кальция, ЭДТА и гидроксильных ионов, который приводит к восстановлению комплексоната, увеличению его потока, показанных на рис. 1 и 2 (схема 4).



Сопряженный транспорт не может быть количественно описан на основе традиционных уравнений неравновесной термодинамики, так как носит нелинейный характер.

Результатом работы является расширение класса явлений, в которых наблюдаются нелинейные закономерности при электродиализе – барьерный эффект и сопряженный транспорт с гидроксильными ионами, образующимися при необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе мембраны и раствора.

## Список литературы

1.Рожкова М.В., Шапошник В.А., Стрыгина И.П., Артемова Л.В. Разделение катионов с разным зарядом при электродиализе с использованием комплексообразования // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 261.

2.Рожкова М.В., Шапошник В.А., Фам Тхи Ле На. Электромиграция анионов этилендиаминтетрауксусной кислоты через анионообменную мембрану при электродиализе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. № 6. С. 986.

3. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes // J. Membrane Sci. 1999. V. 161. P. 223.

4. Шапошник В.А. Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора при электродиализе // Электрoхимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155.

---

**Фам Тхи Ле На** – аспирант Воронежского государственного университета, Воронеж

**Шапошник Владимир Алексеевич** – д.х.н., профессор Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (4732) 20-89-32

**Елисева Татьяна Викторовна** – к.х.н., доцента кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Макарова Маргарита Александровна** – студентка Воронежского государственного университета, Воронеж

**Phan Tkhi Le Na** – post graduate of Voronezh State University, Voronezh

**Shaposhnik Vladimir A.** – Dr. Sci, professor of Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [sh@sh.vrn.ru](mailto:sh@sh.vrn.ru)

**Eliseeva Tatiana V.** – Lecturer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

**Makarova Margarita A.** – student of Voronezh State University, Voronezh

УДК 544.725:544.725:54.058

## Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей

Никитина С.Ю.

*ООО «Научно-технический центр «Этанол», Воронеж*

Кудухова И.Г., Рудаков О.Б.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Поступила в редакцию 10.06.2010 г.

---

### Аннотация

Изучена эффективность сорбционной очистки этанола от микропримесей с помощью некоторых ионообменных смол. Методом капиллярной газовой хроматографии получены качественные показатели очищенных образцов спирта.

**Ключевые слова:** адсорбция, ионообменные смолы, очистка этанола, микропримеси, капиллярная газовая хроматография

Efficiency of adsorptive purification of ethanol of microimpurities by application of some ion-exchange resins is studied. Quality indicators of the cleared samples of spirit is received by the chromatographic method.

**Keywords:** adsorption, ion-exchange resins, purification of ethanol, microimpurity, capillary gas chromatography

---

### Введение

В настоящее время к качеству этилового спирта, используемого в пищевой промышленности и медицине, предъявляются всё более возрастающие требования, что вызывает необходимость дальнейшего совершенствования процессов очистки,

позволяющих осуществлять практически полное выделение примесей, отрицательно влияющих как на здоровье человека, так и на качественные показатели продукции.

В России пищевой этанол получают перегонкой и ректификацией сброженного крахмал- и сахарсодержащего сырья (рожь, пшеница, кукуруза, меласса и пр.). Примеси, сопутствующие этиловому спирту, отличаются большим разнообразием (по данным [1, 2] идентифицировано более 300 компонентов), их состав и концентрация в продуктах и полупродуктах спиртового производства определяются многими факторами: видом и качеством исходного сырья, работы варочного, бродильного, отделений, применяемой схемы брагоректификации и т.д., поэтому очистка этанола ректификационными методами представляет собой архисложную задачу. Между тем, многие доступные физико-химические способы выделения примесей из растворов (мембранная сепарация, адсорбция, ионный обмен и т.д.) до сих пор остаются невостребованными спиртовой промышленностью, хотя часть из них находят широкое применение в других отраслях. Задача настоящего исследования – оценка эффективности применения ионообменных смол для сорбционной очистки этилового спирта. Сущность ионного обмена заключается в обратимом процессе эквивалентного (стехиометрического) обмена молекулами между раствором и ионообменником.

Таблица 1. Марка и тип сорбентов.

1	Tulsion A-2 XMP	слабоосновный анионит
2	Tulsion A-8 XMP	слабоосновный анионит
3	Tulsion A-10 XMP	слабоосновный анионит
4	Tulsion A-20 Cl <sup>-</sup>	слабоосновный анионит
5	Tulsion A-23 Cl <sup>-</sup>	сильноосновный анионит
6	Tulsion A-23 P	сильноосновный анионит
7	Tulsion A-26 Gel	сильноосновный анионит
8	Tulsion CXO-12	слабокислотный катионит
9	Tulsion T-42 MP	сильнокислотный катионит
10	Tulsion T-42 Na <sup>+</sup>	сильнокислотный катионит
11	Tulsion T-46 H	сильнокислотный катионит
12	Tulsion T-52 H	сильнокислотный катионит
13	Tulsion T-57	сильнокислотный катионит
14	Ky-2	сильнокислотный катионит
15	Сорбент из фильтра «Аквафор»	нет данных

В ходе эксперимента проводили очистку пищевого этанола, смешанного с концентратом головных и промежуточных примесей (КГПП) в соотношении 250:3. Для очистки 25 мл смеси использовали навеску того или иного сорбента массой 2 г. Время обработки составляло 20 минут. Исследования проводили с применением 15 различных марок сорбентов (табл.1). Результаты очистки оценивали с помощью газохроматографической методики [5].

В табл. 2 приведены данные для исходного искусственно загрязненного спирта и данные для спирта, очищенного сорбентами №№1-7, а в табл. 3 представлены результаты сорбционной очистки сорбентами №8-15. Сопоставляя данные табл. 2 и 3, можно сделать вывод, что наилучшими качественными показателями обладает образец, очищенный катионитом КУ-2, который достаточно давно и успешно применяется для сорбционной очистки водно-спиртовых растворов в ликероводочной промышленности [3]. Хороший результат по снижению суммы альдегидов наблюдается также для сорбентов нового поколения – катионитов Tulsion T-43 H, Tulsion CXO-12, анионитов Tulsion A 23- Cl<sup>-</sup>, Tulsion A-8 XMP и Tulsion A-20 Cl<sup>-</sup> (концентрация снижается более

чем в 5 раз). Однако в образцах, подвергнутых очистке катионитами Tulsion обнаружена примесь бензальдегида, который по требованиям ГОСТ Р 51652 –2000 должен отсутствовать в спирте [4]. После очистки сорбентом Tulsion T-57 в спирте обнаружен диэтилфталат, так же недопустимый по нормативной документации.

Таблица 2. Содержание микропримесей (мг/дм<sup>3</sup>) в искусственно загрязненном этаноле после сорбционной очистки сорбентами №№1-7

Компоненты, мг/дм <sup>3</sup>	Исходный образец	Образец после очистки сорбентом № (номер см. в табл.1)						
		1	2	3	4	5	6	7
ацетальдегид	447,6	75,39	71,36	81,96	72,69	70,21	75,09	67,29
ацетон	8,44	5,96	5,74	5,68	4,40	3,42	2,20	2,10
метилацетат	0	0	0	0	0	0	5,91	7,35
этилацетат	2305,4	921	880	878	928	945	1062	1012
2- бутанон	3,0	0,55	0,54	0,49	0,50	0,52	0,46	0,45
2- пропанол	3,20	0,88	0,50	1,00	0,40	0,96	1,13	1,21
2- бутанол	н/д*	0	0	0	0	0	0	2,31
1- пропанол	3,05	0,50	0,53	0,70	0,61	0,64	0,66	0,45
этилбутират	2,21	1,18	1,18	1,32	1,29	1,43	1,32	1,17
кротональдегид	н/д	2,05	1,97	2,03	2,00	1,86	2,06	2,21
изобутанол	5,32	1,23	1,08	1,35	1,12	1,18	1,19	1,20
1- бутанол	0	0,34	0,35	0,34	0	0,28	0	0
изоамилол	13,6	3,31	3,20	3,38	3,35	3,20	2,30	2,78
1- пентанол	н/д	1,56	0,70	1,36	1,16	1,21	0	0
бензальдегид	0	0	0	0	0	0	6,07	7,00
фенилэтанол	0	0	0	0	0	0	0	0
диэтилфталат	0	0	0	0	0	0	0	0
метанол (x10 <sup>-3</sup> об.%)	5,4	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5	2,7	2,4

Таблица 3. Содержание микропримесей (мг/дм<sup>3</sup>) в искусственно загрязненном этаноле после сорбционной очистки сорбентами №№6-15

Компоненты, мг/дм <sup>3</sup>	Образец после очистки сорбентом (номер см. в табл.1)							
	8	9	10	11	12	13	14	15
ацетальдегид	60,69	80,39	72,97	59,17	72,18	74,23	31,91	72,35
ацетон	4,87	3,53	2,39	3,62	2,71	3,05	5,33	5,03
метилацетат	0	0	4,61	0	6,10	6,02	0	0
этилацетат	1059	930	1045	1065	1052	1319	938	923
2- бутанон	0,46	0,56	0,67	0,48	0,52	0,69	0,52	0,51
2- пропанол	1,14	0,28	1,26	0,30	1,03	2,96	0,87	0,53
2- бутанол	2,79	1,84	1,67	1,38	2,03	2,95	0	0
1- пропанол	0,52	0,77	0,49	0,42	0,70	0,66	0,69	0,73
этилбутират	1,27	1,58	1,38	1,42	1,34	1,43	1,33	1,52
кротональдегид	1,66	1,63	1,84	2,01	1,87	2,84	1,95	1,95
изобутанол	1,11	1,39	1,25	1,27	1,22	1,62	1,22	1,12
1- бутанол	0,27	0,15	0,42	0	0	0,34	0	0,39
изоамилол	2,78	2,85	3,06	2,86	2,98	3,36	3,37	3,35
1- пентанол	0	0	0	0	0	0	0	0,99
бензальдегид	8,89	6,54	6,94	6,38	8,94	6,60	0	0
фенилэтанол	0	0	0	0	0	0	0	0,93
диэтилфталат	0	0	0	0	0	15,07	0	0
метанол (x10 <sup>-3</sup> об.%)	2,5	2,7	2,7	2,4	2,7	2,6	2,6	2,5

Хорошую эффективность очистки от эфиров показали слабоосновные аниониты Tulsion A-2 XMP, Tulsion A-8 XMP, Tulsion A-10 XMP, Tulsion A-20 Cl<sup>-</sup>, а также сорбент из фильтра «Аквофор» (снижение концентрации примерно в 3 раза). К сожалению, информация о сорбентах, применяемых в этих фильтрах для очистки воды, является «ноу-хау» фирмы-производителя. Снижение концентрации в 1.5-2 раза такого важного экотоксиканта как метанол наблюдали после сорбционной очистки для всех испытанных образцов сорбентов.

Полученные результаты представляют интерес для дальнейшего совершенствования методов очистки спирта (и полупродуктов спиртового производства), включающего в себя разработку новых сорбентов, конструкций фильтров, реакторов и технологических приемов.

### Список литературы

1. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. - М.: Пищевая промышленность, 1969. 456 с.
2. Цыганков П.С. Ректификационные установки в спиртовой промышленности. - М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984. 336 с.
3. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Сорбционные и ионообменные методы очистки пищевого этилового спирта и полупродуктов брагоректификации от микропримесей (обзор)//Сорбционные и хроматографические процессы. 2010 вып.3, с. 389-400.
4. ГОСТ Р 51652 – 2000. Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. М. 2001. 12 с.
5. ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. М. 2001. 12 с.

---

**Рудаков Олег Борисович** - д.х.н., профессор, зав.кафедрой химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

**Никитина Светлана Юрьевна** – к.т.н., директор ООО «НТЦ «Этанол», Воронеж

**Кудухова Инга Гайзовна** – аспирант кафедры химии, Воронежский архитектурно-строительный университет, Воронеж

**Rudakov Oleg B.** - Professor, head of the chair of chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh, [rudakov@vgasu.vrn.ru](mailto:rudakov@vgasu.vrn.ru)

**Nikitina Svetlana Ju.** – PhD, director of LLC "Scientific and technological center "Ethanol", Voronezh

**Kudukhova Inga G.** – graduate student, Voronezh state university of architecture and civil engineering, Voronezh