

На правах рукописи



РЫЧКОВА СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ
ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ
КЛАССОВ НА ПОРИСТОМ МИКРОДИСПЕРСНОМ
ДЕТОНАЦИОННОМ НАНОАЛМАЗЕ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

МОСКВА– 2016

Работа выполнена в лаборатории адсорбции и хроматографии на кафедре физической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Ланин Сергей Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Буряк Алексей Константинович
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина РАН,
заведующий лабораторией физико-химических
основ хроматографии и хромато-масс-
спектрометрии

доктор химических наук,
Долгоносов Анатолий Михайлович
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН,
ведущий научный сотрудник лаборатории
сорбционных методов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
(ИНЭОС РАН)

Защита состоится «15» декабря 2016 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.001.50 при МГУ имени М.В. Ломоносова» (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, аудитория 446).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте Химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.501.001.50,
кандидат химических наук



Матушкина Н.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Установление закономерностей адсорбции полярных, а также ионогенных ароматических соединений сложного химического строения на тех или иных сорбентах представляет достаточно трудную задачу. В частности, актуальной на сегодняшний день остается проблема разделения и извлечения таких сложных молекул как водо- и жирорастворимые витамины. Решить данную проблему можно путем подбора новых селективных сорбентов. Поэтому задача поиска и разработки сорбентов на основе гидролитически стойкого носителя и, одновременно, удовлетворяющего требованиям к сорбентам для ВЭЖХ, является весьма важной задачей.

В настоящее время широкое распространение в различных областях науки и техники получили ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) благодаря ряду своих физико-химических свойств. В частности, ультрадисперсные алмазы не только механически, но и термически стабильны, устойчивы к агрессивным средам, не изменяют своих свойств в широком диапазоне pH. УДА характеризуются отсутствием склонности к усадке или набуханию в органических растворителях. Помимо этого, из-за развития новых технологий получение алмазов стало в разы дешевле, что отразилось на их стоимости и доступности для использования. Непосредственное использование детонационных наноалмазов в жидкостной хроматографии в качестве сорбента невозможно вследствие малого размера частиц (средний размер 4 нм). Однако, для этих целей пригодны пористые микродисперсные детонационные наноалмазы, полученные путем спекания ультрадисперсных алмазов при высоком давлении и температуре. Высокая удельная поверхность этого материала делает его перспективным для использования в качестве адсорбента и носителя катализаторов.

Однако, на данный момент, остаются недостаточно изученными физико-химические свойства сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза (прежде всего, сорбционные), которые позволят установить механизм взаимодействия «сорбат-сорбент» и создать теоретические предпосылки, лежащие в основе методов разделения и концентрирования на этом сорбенте.

Целью данной работы являлось изучение адсорбционных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, модифицированного различными способами, его структуры и химии поверхности и установление физико-химических закономерностей сорбции на его поверхности полярных ионогенных органических соединений, в том числе сложного химического строения

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Исследование поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза методами рентгеновской порошковой дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), ИК-спектроскопии и др.
2. Определение удельной поверхности ПМДН и распределения пор по размерам.
3. Оценка кислотно-основных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза с использованием титриметрического метода и метода ионной хроматографии.

4. Изучение адсорбционных свойств ПМДН в статическом и динамическом режимах с использованием в качестве сорбатов молекул, обладающих свойствами кислот и оснований.
5. Изучение взаимосвязи между строением, физико-химическими свойствами и сорбционными характеристиками тестовых ионогенных сорбатов и витаминов.
6. Изучение влияния природы, состава и рН подвижной фазы, температуры колонки и совместного влияния этих параметров на адсорбцию сорбатов на ПМДН.

Научная новизна работы:

1. Проведено изучение влияния способа модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза на энергию и селективность адсорбции на нем соединений различной природы и строения.
2. Впервые изучены физико-химические закономерности адсорбции водорастворимых витаминов на ПМДН.
3. На основе установления взаимосвязи между физико-химическими дескрипторами, сольватохромными параметрами и удерживанием сорбатов предложены механизмы адсорбции ионогенных веществ на ПМДН.
4. Детально изучено влияние рН подвижной фазы на адсорбцию тестовых сорбатов и витаминов на поверхности сорбента.

Практическая значимость работы

1. На основании данных по изучению закономерностей адсорбции тестовых ионогенных сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза предложен механизм адсорбции ионогенных ароматических соединений сложного химического строения (водорастворимых витаминов) на поверхности сорбента. С использованием этих данных подобраны лучшие условия разделения модельной смеси исследованных водорастворимых витаминов. При этом полное разделение было достигнуто в изократическом режиме элюирования менее чем за 15 минут.
2. Изучена возможность применения пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в качестве сорбента для твердофазной экстракции водорастворимых витаминов. Показана перспективность использования данного сорбента для концентрирования витаминов В₂, В₆ и В₁₂.
3. Исследованы закономерности адсорбции водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы с использованием метода фронтальной хроматографии. Предложены пути оптимизирования условий концентрирования и очистки витаминов из сложных смесей на сорбентах различной природы.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследования химии поверхности и текстуры пористого микродисперсного детонационного наноалмаза с применением методов рентгеновской порошковой дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской

- спектроскопии (ЭДС), ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.
2. Результаты изучения влияния способа модифицирования поверхности сорбента на его адсорбционные свойства.
 3. Установленные физико-химические закономерности адсорбции ионогенных соединений, обладающих свойствами кислот, оснований и амфотерных соединений, в том числе сложного химического строения (витаминов), на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, модифицированного кислотой или основанием.

Степень достоверности. Достоверность результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов, статистической оценкой погрешностей измерений и расчетов, а также хорошей воспроизводимостью всех полученных результатов и их согласованностью при использовании различных методов исследования.

Апробация работы. По результатам диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах и тезисы докладов, представленных на международных и отечественных конференциях. Результаты работы докладывались на Втором Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов» (Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013), Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и сорбционной селективности" (Москва, Клязьма, 2014), Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции» (Санкт-Петербург, 2014), XXXII Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Москва, 2014), 30th International Symposium on Chromatography (Salzburg, Austria, 2014), Всероссийской конференции "Теория и практика хроматографии" с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза (Самара, 2015), Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2015» (Москва, 2015), Четвёртом Всероссийском симпозиуме с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» (Москва, 2015), Ломоносовских чтениях 2016, Секция "Химия", (Москва, 2016), Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Иваново, 2016).

Личный вклад диссертанта в материал диссертации и публикации

Автор участвовала в постановке целей и задач настоящей работы, провела экспериментальное изучение физико-химических закономерностей сорбции полярных и ионогенных соединений различных классов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе и обработку экспериментальных результатов. Участвовала в экспериментальном изучении сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза физико-химическими инструментальными методами и в обсуждении результатов. Автор провела поиск и анализ литературных данных по теме диссертации, приняла активное участие в анализе и подготовке публикаций и докладов по теме исследования.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов

эксперимента (Главы 3-5), основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 256 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц, 118 рисунков, список использованных источников из 294 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения диссертации, выносимые на защиту.

В **главе 1** (обзор литературы) описаны закономерности сорбции из растворов, представлена информация об особенностях сорбции полярных органических соединений (в том числе водо- и жирорастворимых витаминов) в различных вариантах жидкостной хроматографии, описаны закономерности режима жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий (HILIC). Представлены работы, посвященные сорбционным методам извлечения, концентрирования и разделения водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы. Подробно описано современное состояние исследований в области изучения структуры и химии поверхности наноалмазов детонационного синтеза (ультрадисперсных алмазов). Приведены исследования, посвященные методам установления различных физических и физико-химических параметров наноалмазов (с использованием методов ИК-спектроскопии, спектрофлуориметрии, электронной микроскопии, титриметрии и др.). Представлены работы, посвященные изучению адсорбционных свойств сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза, исследованным, в частности, методом ВЭЖХ, в том числе и в режиме HILIC. Следует отметить, что на данный момент, в литературе представлено относительно мало работ, посвященных изучению физико-химических свойств (прежде всего, сорбционных) пористого микродисперсного детонационного наноалмаза.

Глава 2 включает в себя описание объектов и методов исследования. В качестве **объектов исследования** использовали образцы пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ООО «Алит», Киев, Украина). Фракции состояли из частиц диаметром 1,6-2,5 мкм и 3.5–4.5 мкм. Анализировали следующие образцы ПМДН: 1 – исходный образец (ПМДН-1), 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой $3 \cdot 10^{-3}$ М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный соляной кислотой 10^{-2} М (ПМДН-3), 4 – образец, обработанный гидроксидом калия 10^{-2} М (ПМДН-4), 5 – образец, обработанный раствором $1.3 \cdot 10^{-5}$ М NH_4OH (ПМДН-5), 6 – образец, обработанный водно-ацетонитрильным раствором с добавлением фосфатного буфера $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4$, pH=5 (ПМДН-6). В качестве модельных сорбатов использовали полярные органические соединения, обладающие свойствами кислот, оснований и амфотерных соединений. **Методы исследования.** Структуру и химию поверхности ПМДН изучали методами рентгеновской порошковой дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, ИК-спектроскопии, титриметрии. Адсорбционные свойства ПМДН изучали

в статическом (адсорбция из растворов) и динамическом (в аппаратурном оформлении ВЭЖХ) режимах.

Основные результаты и их обсуждение представлены в главах 3 - 5.

В **третьей главе** приведены результаты изучения структуры и химии поверхности ПМДН. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии подтверждена структура алмаза исследуемого образца.

Измерены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота и определена удельная поверхность исследованного ПМДН, которая составила 258 м²/г. Средний диаметр пор соответствует 3,9 нм. Таким образом, ПМДН является мезопористым углеродным сорбентом.

Примесный состав ПМДН исследовали с использованием ЭДС анализа. Полученные результаты свидетельствуют о большом количестве примесей на поверхности исходного образца (ПМДН-1), в том числе, примесей, адсорбированных на поверхности в виде ионов. Обработка кислотами или щелочами ПМДН приводит к изменению химического состава поверхности. В частности, обработка ПМДН кислотами привела к очистке образца от примесей Na, P, S.

Полученные путем детонационного синтеза наноалмазные частицы проходят несколько этапов жесткой химической обработки с целью удаления неалмазных форм углерода и примесей. Это приводит к образованию различных функциональных групп на поверхности алмазных частиц, что, в свою очередь, влияет на адсорбционные свойства сорбентов на основе детонационного наноалмаза. На основании ИК-спектра поглощения ПМДН установлено наличие на его поверхности метильных, этиленовых, гидроксильных, карбоксильных, эфирных групп. Показано, что обработка образца кислотой (ПМДН-2) приводит к изменению интенсивности или исчезновению некоторых полос в спектре, что свидетельствует об удалении с поверхности сорбента примесей органической и неорганической природы.

Методом кислотно-основного титрования оценено количество кислотных и основных групп на поверхности исходного и обработанного кислотой (0,01 М HCl) или основанием (0.01 М KOH) ПМДН (табл.1).

Таблица 1. Результаты кислотно-основного титрования ПМДН.

Образец	N _{ог} , групп/нм ²	N _{кг} , групп/нм ²	N _Σ , групп/нм ²
Исходный образец (ПМДН-1)	0.15	1.23	1,38
Обработанный кислотой (ПМДН-2)	0.78	0.53	1,31
Обработанный основанием (ПМДН-4)	0.78	0.53	1,31
Обработанный последовательно кислотой, а затем основанием (ПМДН-4')	0.79	0.51	1,30
Обработанный последовательно основанием, а затем кислотой (ПМДН-2')	0.78	0.51	1,29

N_{ог} - количество основных групп; N_{кг} - количество кислотных групп; N_Σ - суммарное количество групп

При титровании кислотами поверхностных групп ионообменного ПМДН ионы H⁺ могут взаимодействовать как с кислотными группами сорбента, так и с основными. В результате можно получить несколько завышенные значения N_{ог}.

Поэтому количество основных групп также было определено методом ионной хроматографии и составило 0,12 групп/нм².

По результатам титрования методом Бозма можно судить о присутствии на поверхности исследуемого ПМДН функциональных групп различной кислотности: 0,10 групп/нм² карбоксильных групп, 0,08 групп/нм² лактонных групп и 0,34 групп/нм² гидроксильных групп. Следовательно, изменение рН раствора может привести к диссоциированию разных кислотных функциональных групп на поверхности сорбента, что, в свою очередь, может отразиться на адсорбционных свойствах ПМДН.

Проведенные исследования показали, что обработка ПМДН кислотой или основанием приводит к получению воспроизводимых данных по количеству кислотных и основных групп на поверхности. Это может свидетельствовать о достоверности полученных результатов и стабилизации поверхностных свойств ПМДН.

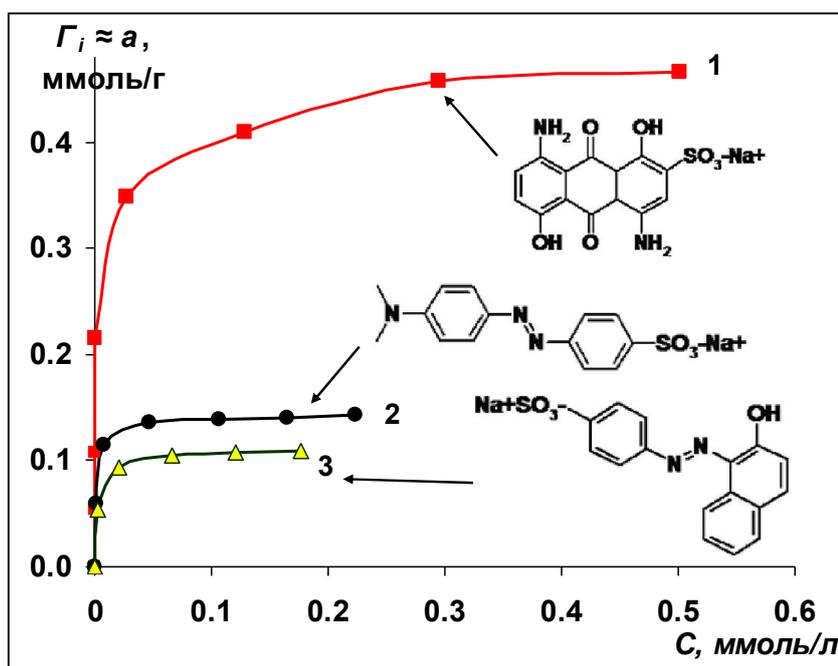


Рис. 1. Изотермы адсорбции красителей на исходном образце ПМДН-1: 1 – кислотный синий антрахиноновый (КСА); 2 – метиловый оранжевый (МО), 3 – кислотный оранжевый (КО).

Изучение адсорбционных свойств ПМДН в статическом режиме.

В качестве сорбатов были выбраны красители кислотного (кислотный синий антрахиноновый (КСА) и кислотный оранжевый (КО)) и основного характера (метиловый голубой (МГ)), а также амфотерный кислотно-основной индикатор метиловый оранжевый (МО). Показано, что присутствие основных групп в структуре молекулы способствует увеличению адсорбции

МО по сравнению с КО, имеющим схожую структуру молекул (рис. 1). Из сравнения рассчитанных площадок, занимаемых одной молекулой в монослое (ω), полученных для красителей, следует, что $\omega_{КСА} (0,93) < \omega_{МО} (3,06) < \omega_{КО} (3,88)$. Это может быть связано с тем, что молекулы МО и КО являются более вытянутыми, чем молекула КСА и вследствие своей гибкой структуры взаимодействуют с поверхностью сорбента сразу несколькими группами. Такая ориентация молекул приводит к экранированию соседних групп поверхности сорбента, с которыми могли бы взаимодействовать другие молекулы сорбата. Это приводит к уменьшению адсорбции красителей МО и КО на поверхности ПМДН по сравнению с КСА.

Кроме того для каждого сорбата измерены изотермы адсорбции на трех образцах ПМДН (исходный, обработанный кислотой, обработанный основанием) и проанализированы с использованием уравнений адсорбции типа уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра, позволяющих судить об однородности поверхности сорбента.

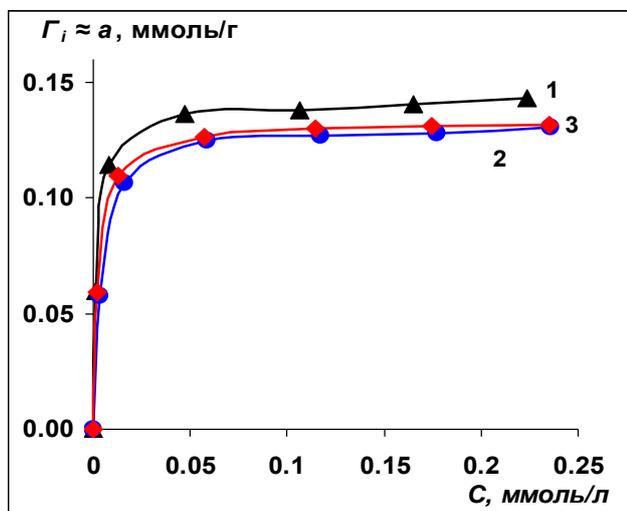


Рис. 2. Изотермы адсорбции красителя метилового оранжевого на образцах ПМДН: 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой $3 \cdot 10^{-3}$ М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония $1.3 \cdot 10^{-5}$ М (ПМДН-5).

Так, изотермы адсорбции красителя метилового оранжевого (МО) на трех образцах ПМДН представлены на рис. 2. Параметры моделей Фрейндлиха и Ленгмюра для изотерм адсорбции МО приведены в табл. 2. Для описания адсорбции МО лучше подходит зависимость типа уравнения Ленгмюра ($R^2 = 0,995-0,999$). Применимость модели Ленгмюра в данном случае указывает на адсорбцию на активных центрах с одинаковой энергией и свидетельствует об однородности поверхности ПМДН. Константа адсорбционного равновесия в уравнении типа Ленгмюра характеризует энергию всех взаимодействий в растворе (адсорбат – адсорбат, адсорбат – адсорбент и др.).

Из данных табл. 2 следует, что константа уравнения типа Ленгмюра K_L уменьшается в ряду образцов ПМДН-1, ПМДН-5, ПМДН-2. Следовательно, энергия взаимодействия МО с поверхностью сорбента уменьшается при обработке ПМДН ортофосфорной кислотой. При этом значения адсорбционной ёмкости монослоя при насыщении a_m для всех образцов практически совпадают (табл. 2).

Таблица 2. Параметры моделей Фрейндлиха и Ленгмюра для изотерм адсорбции МО на ПМДН и рассчитанные с использованием уравнения типа Ленгмюра площади, занимаемые одной молекулой в монослое.

Параметры модели	Образец		
	ПМДН-1	ПМДН-2	ПМДН-3
Модель Ленгмюра			
a_m , ммоль/г	0.14	0.13	0.13
K_L , л/ммоль	694	231	424
R^{2*}	0.998	0.999	0.999
Модель Фрейндлиха			
$1/n$	6.63	5.63	6.34
K_F , л ^{1/n} • ммоль ^{1-1/n} /г	0.19	0.18	0.18
R^2	0.858	0.840	0.857
Площадка, занимаемая одной молекулой ω , нм ²			
	3,06	3,22	3,25

* R^2 – коэффициент детерминации

Это может быть связано с тем, что МО является амфотерным соединением и может вступать во взаимодействия как с кислотными, так и с основными группами поверхности сорбента. Разница в константах уравнения типа Ленгмюра K_L может объясняться изменением энергии взаимодействия индикатора за счет ионогенных групп с поверхностью ПМДН.

Измерены изотермы адсорбции на ПМДН из бинарных растворов: пиридина и воды, пиридина и ацетонитрила (рис. 3). Обнаружены области с положительной и отрицательной адсорбцией пиридина (Γ , моль/ m^2) из растворов. Показано, что обработка навесок сорбента кислотой приводит к положительной адсорбции пиридина из растворов (когда мольная доля пиридина $X_1 < 0,0004$ в случае адсорбции из воды и $X_1 < 0,0002$ при адсорбции из ацетонитрила; рис. 4 б), тогда как обработка образца ПМДН ацетонитрилом и водой оказывается недостаточной для десорбции молекул пиридина с активных центров сорбента (рис. 4 а). В этом случае происходит взаимодействие поверхностных кислотных групп сорбента с молекулами пиридина за счет ион-ионных взаимодействий. Для восстановления положительных величин избыточной гиббсовской адсорбции пиридина на ПМДН необходимо обрабатывать его поверхность раствором, содержащим кислоту.

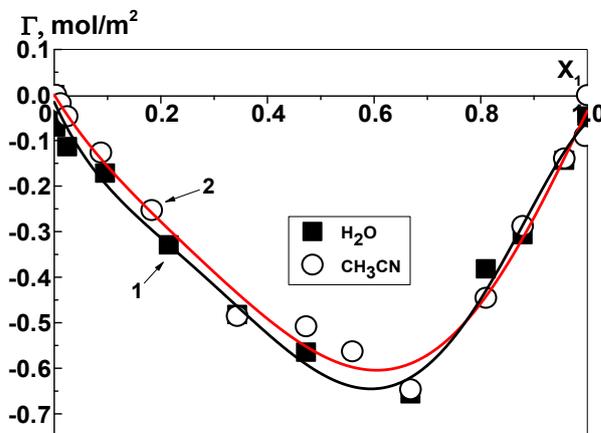


Рис. 3. Изотермы адсорбции пиридина на ПМДН из воды (1) и ацетонитрила (2). Адсорбент обрабатывали предварительно раствором ортофосфорной кислоты (10 мл, $3 \cdot 10^{-3}$ М H_3PO_4). X_1 – мольная доля пиридина в равновесном растворе.

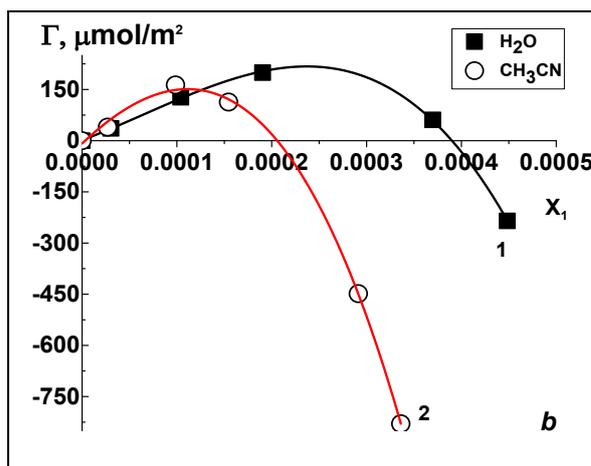
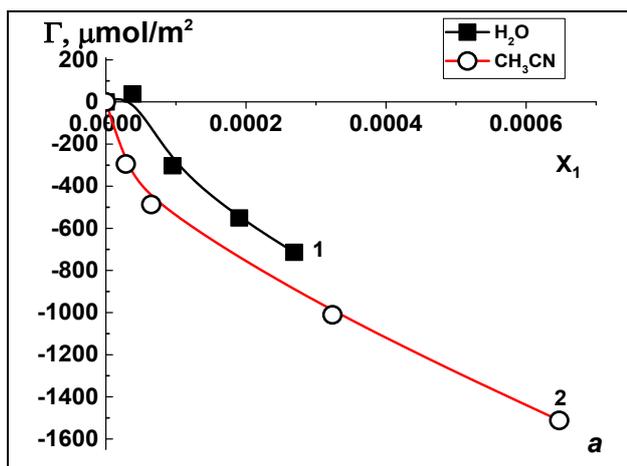


Рис. 4. Изотермы адсорбции пиридина на ПМДН из воды (1) и ацетонитрила (2) при обработке сорбента последовательно ацетонитрилом и водой (а, 10 мл) и раствором ортофосфорной кислоты (б, 10 мл, $3 \cdot 10^{-3}$ М H_3PO_4).

Таким образом, установлено, что обработка ПМДН кислотой или основанием приводит к модифицированию поверхности сорбента и существенным

образом влияет на адсорбцию полярных ионогенных соединений на поверхности сорбента.

Исследование зависимости адсорбционных свойств наноалмаза от способа модифицирования его поверхности. В данной работе методом динамической сорбции были определены значения факторов удерживания k для ряда кислых, основных и нейтральных полярных соединений. Хроматографическую колонку с ПМДН кондиционировали путем двухэтапной обработки: 1 этап – удаление с поверхности ПМДН адсорбированных веществ в предыдущем эксперименте с использованием подвижной фазы (ПФ) с большой элюирующей силой (промывка); 2 этап – кондиционирование сорбента ПФ нового состава. В работе использовали следующие варианты процедуры двухэтапной обработки сорбента:

Вариант I – промывали водным раствором $3 \cdot 10^{-3}$ М H_3PO_4 , а затем кондиционировали колонку раствором $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70;

Вариант II – промывали водным раствором $1.3 \cdot 10^{-5}$ М NH_4OH , а затем кондиционировали колонку раствором $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70;

Вариант III – последовательно промывали водными растворами $3 \cdot 10^{-3}$ М H_3PO_4 и $1.3 \cdot 10^{-5}$ М NH_4OH , а затем кондиционировали колонку раствором $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70;

Вариант IV – последовательно промывали водными растворами $1.3 \cdot 10^{-5}$ М NH_4OH и $3 \cdot 10^{-3}$ М H_3PO_4 , а затем кондиционировали колонку раствором $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70.

Определенные факторы удерживания исследуемых органических соединений представлены в таблице 3. Из данных табл. 3 следует, что удерживание соединений, в структуре которых присутствует аминогруппа (аминофенолы, анилин), сильно возрастает (приблизительно в 13.5-22 раза) при заключительной обработке колонки раствором ортофосфорной кислоты, что свидетельствует об активировании поверхности сорбента за счет десорбции веществ, блокирующих кислотные центры на поверхности ПМДН (карбокислых групп). Предварительная обработка сорбента раствором гидроксида аммония приводит к уменьшению удерживания молекул веществ с аминогруппами.

Таблица 3. Факторы удерживания (k) ряда органических молекул, обладающих кислотными, основными и нейтральными свойствами, на ПМДН при различных вариантах двухэтапной обработки сорбента. ПФ: $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70.

Сорбат	Показатель константы кислотности		Варианты обработки	
	pKa	pK _{вн+}	I и IV	II и III
Фенол	9.79	–	2.1	2.6
<i>m</i> -Нитрофенол	8.16	–	2.1	2.3
<i>n</i> -Нитрофенол	6.96	–	2.1	2.1
<i>o</i> -Аминофенол	9.71	4.72	97.4	4.5
<i>m</i> -Аминофенол	9.87	4.17	46.9	3.5
<i>n</i> -Аминофенол	10.30	5.50	170.0	12.6
Анилин	–	4.58	58.7	3.1
Индол	–	-2.40	2.8	2.8
Хинолин	–	4.94	2.3	2.3
Бензол	–	–	3.1	3.1
Нитробензол	–	–	2.3	2.3

Вероятно, это связано с тем, что поверхность ионообменного сорбента модифицируется за счет адсорбции катионов аммония, образующихся при диссоциации NH_4OH , на кислотных центрах ПМДН. При этом элюирующая сила подвижной фазы $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ оказывается недостаточной для преодоления силы ион-ионного взаимодействия и десорбции катионов аммония. По этой причине удерживание молекул с основными свойствами сильно уменьшается по сравнению с удерживанием этих же молекул на сорбенте, обработанном раствором ортофосфорной кислоты. Обработка сорбента раствором H_3PO_4 приводит к восстановлению (увеличению) удерживания молекул с основными группами. Удерживание органических молекул с кислотными группами (фенола, нитрофенолов) остается практически неизменным.

Схематичное изображение модифицирования поверхностных групп ПМДН при обработке его различными способами приведено на рис. 5.

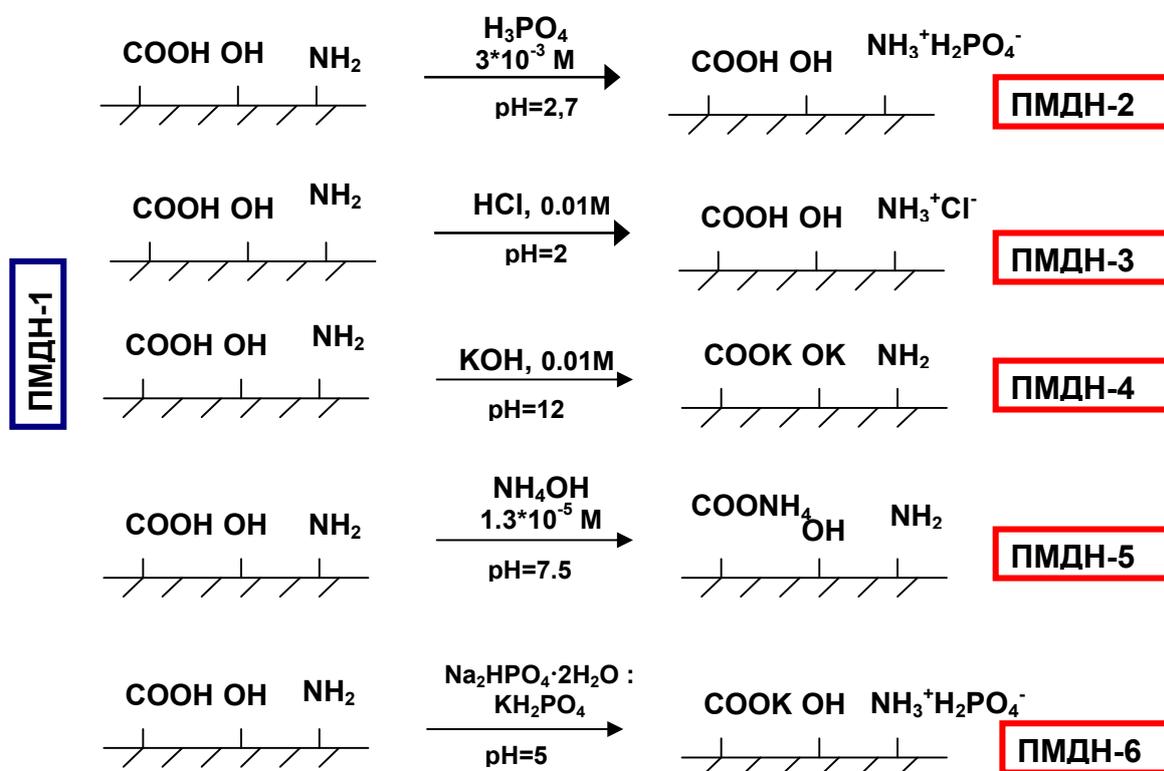


Рис. 5. Схематичное изображение модифицирования поверхностных групп ПМДН при обработке его различными способами.

На рис. 6 представлена гистограмма, на которой отражены изменения в селективности сорбции структурных изомеров аминофенола при различных способах модифицирования поверхности ПМДН. Из рис. 6 следует, что лучшее разделение структурных изомеров аминофенола ($\alpha > 1.5$) удастся достигнуть при модифицировании поверхности сорбента гидроксидом аммония и при нейтральном pH после заключительной обработки $3 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_3\text{PO}_4$ или $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M NH}_4\text{OH}$.

Однако, из рис. 6 следует, что значения факторов удерживания k при добавлении NH_4OH в ПФ близки, максимальное разделение удастся достигнуть после перевода кислотных групп в Н-форму, т.е. после обработки сорбента $3 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_3\text{PO}_4$ и создании нейтрального pH ПФ.

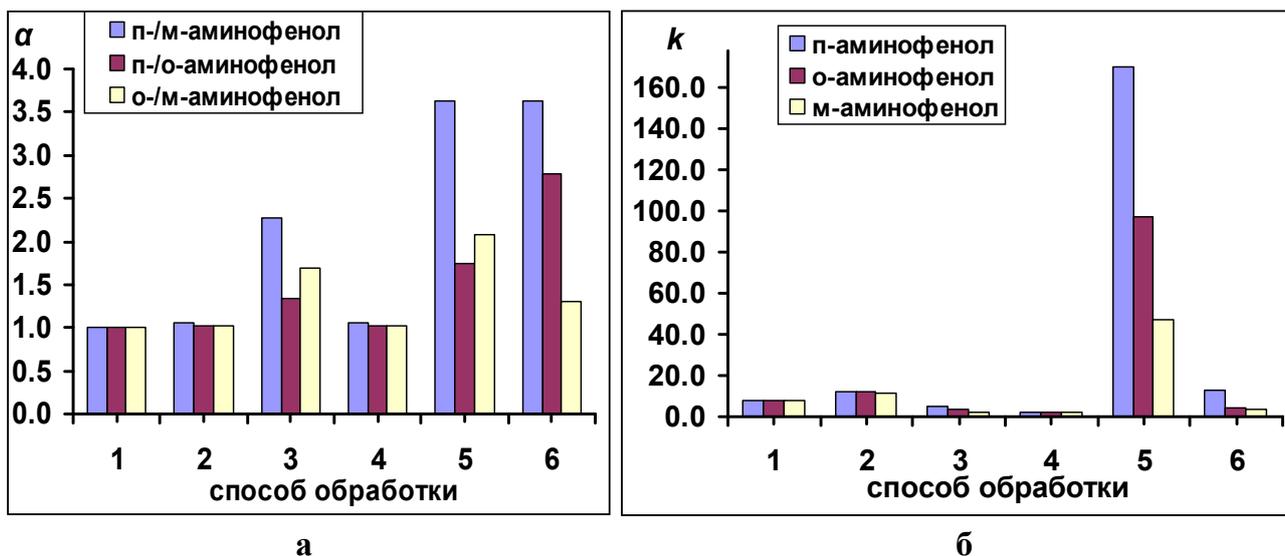


Рис. 6. Зависимость селективности сорбции α (а) и фактора удерживания k (б) структурных изомеров аминофенола от способа обработки поверхности ПМДН: 1 – $\text{CH}_3\text{CN}:3 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 30:70; 2 – $\text{CH}_3\text{CN}:1.5 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_3\text{PO}_4$ 30:70; 3 – $\text{CH}_3\text{CN}:1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M NH}_4\text{OH}$ 30:70; 4 – $\text{CH}_3\text{CN}:(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4)$ 30:70; 5 – $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70, после заключительной обработки поверхности $3 \cdot 10^{-3} \text{ M H}_3\text{PO}_4$; 6 – $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70, после заключительной обработки поверхности $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M NH}_4\text{OH}$.

Создание кислой среды в подвижной фазе способствует десорбции веществ, блокирующих кислотные центры поверхности сорбента. Как правило, для этих целей используют различные кислотно-основные буферные растворы, т.е. растворы, поддерживающие постоянное значение рН при введении кислот и оснований. Однако за счет проявления катионообменных свойств поверхности ПМДН использование буферных растворов, содержащих соли, оказывает существенное влияние на адсорбцию полярных ионогенных органических молекул. Например, при добавлении в ПФ фосфатного буферного раствора ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{KH}_2\text{PO}_4$, рН=5, способ обработки 4 на рис. 6 а и б) наблюдается уменьшение удерживания молекул оснований вследствие возникновения ионных взаимодействий катионов, присутствующих в растворах подвижной фазы (Na^+ , K^+ или NH_4^+), с диссоциированными карбоксильными группами ПМДН и модифицирование поверхности сорбента.

Таким образом, в работе разработаны методики обработки ПМДН кислотами и основаниями, позволяющие в значительной степени изменять химию поверхности ПМДН и стабилизировать его адсорбционные свойства. Это позволяет получать воспроизводимые результаты параметров удерживания на данном сорбенте.

Глава 4 посвящена изучению физико-химических закономерностей адсорбции тестовых сорбатов (производных фенола, анилина и азотсодержащих гетероциклических соединений) и витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. Витамины являются сложными органическими веществами, в структуре которых содержатся фрагменты гетероциклических систем (производные пиридина), гидроксилсодержащих и аминокислотсодержащих ароматических систем (производные фенола и анилина) и др. Зачастую не удается выявить механизм удерживания сложных молекул витаминов на тех или иных сорбентах, однако изучение физико-химических закономерностей

сорбции производных фенола, анилина и пиридина может помочь интерпретировать адсорбционное поведение молекул витаминов на поверхности ПМДН. В данной работе изучено влияние состава подвижной фазы (ПФ), физико-химических свойств сорбатов, рН ПФ, температуры колонки, влияние способа модифицирования поверхности сорбента на закономерности сорбции тестовых сорбатов.

В настоящей работе исследовали сорбцию производных фенола, анилина и азотсодержащих гетероциклических соединений на поверхности ПМДН, модифицированном кислотой ПМДН-2 (H_3PO_4) или основанием ПМДН-5 (NH_4OH), методом динамической сорбции в аппаратурном оформлении ВЭЖХ. Обнаружены нелинейные зависимости логарифма фактора удерживания ($\ln k$) тестовых сорбатов на поверхности ПМДН от состава водно-ацетонитрильного раствора. Например, для производных фенола зависимости « $\ln k - [CH_3CN], \%$ », полученные на ПМДН-2, приведены на рис. 7. Нелинейные зависимости логарифмов факторов удерживания производных фенола и изменение порядка выхода сорбатов при изменении состава ПФ могут свидетельствовать об изменении вкладов специфических или неспецифических взаимодействий между сорбатом и сорбентом, элюентом с сорбатом или сорбентом при изменении содержания ацетонитрила в растворе. При высоком содержании ацетонитрила (более 70 об. %) преобладают, в основном, специфические взаимодействия «сорбат-сорбент», а при малом содержании органического компонента (менее 30 об. %) адсорбция происходит преимущественно за счет неспецифических взаимодействий.

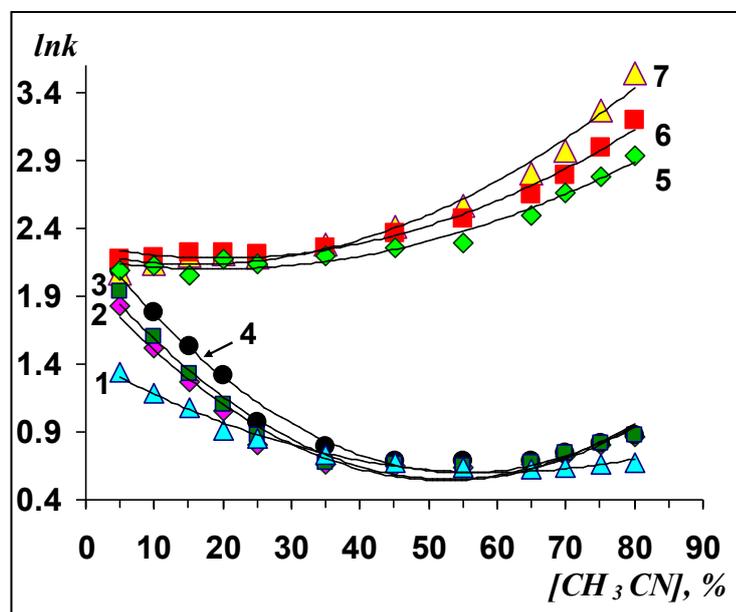


Рис. 7. Зависимости логарифмов факторов удерживания $\ln k$ производных фенола на ПМДН-2 от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 – фенол, 2 – *n*-нитрофенол, 3 – *m*-нитрофенол, 4 – *o*-нитрофенол, 5 – *m*-аминофенол, 6 – *o*-аминофенол, 7 – *n*-аминофенол.

Анализ влияния физико-химических параметров производных фенола, обладающих свойствами кислот, на их сорбцию на ПМДН-2 (модифицированном H_3PO_4) показывает, что при составе ПФ 70:30 об. % удерживание сорбатов сильно коррелирует с поляризуемостью молекулы и молекулярной рефракцией (рис. 8, а). Удерживание изомеров аминофенола возрастает с увеличением показателей констант кислотности сопряженной кислоты pK_{BH^+} , т.е. взаимодействие данных сорбатов с поверхностью сорбента осуществляется, в основном, за счет основных

аминогрупп. При небольшом содержании ацетонитрила в ПФ и преобладании

неспецифических взаимодействий «сорбат-сорбент» удерживание производных фенола, обладающих свойствами кислот, возрастает с увеличением фактора гидрофобности молекул (рис. 8, б).

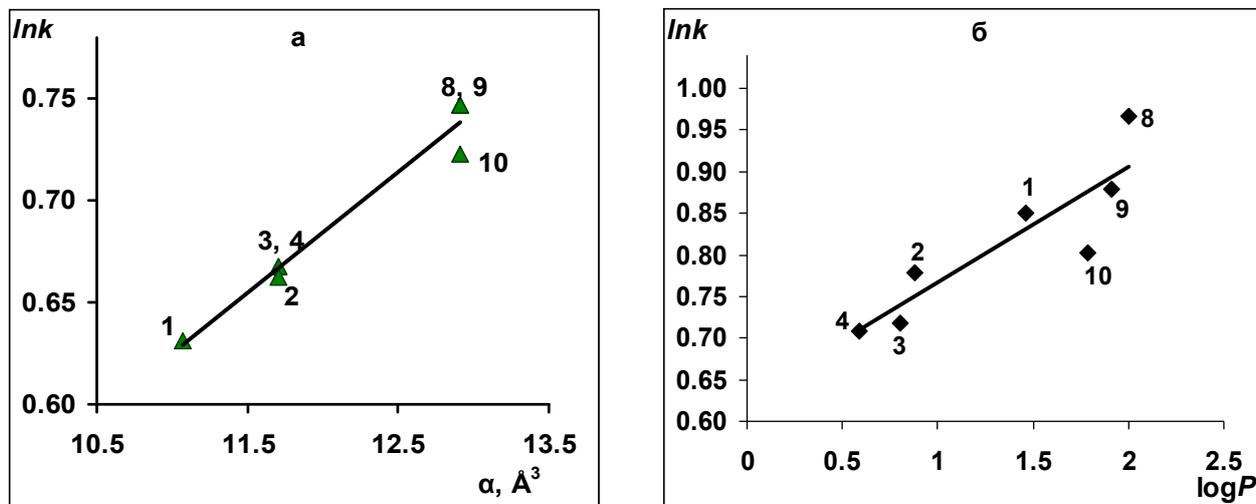


Рис. 8. Зависимости логарифмов факторов удерживания $\ln k$ производных фенола на ПМДН-2 от поляризуемости α (а, при составе $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 70:30) и фактора гидрофобности $\log P$ (б, при составе $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70) их молекул. Сорбаты: 1 – фенол, 2 – пирокатехин, 3 – резорцин, 4 – гидрохинон, 8 – *o*-нитрофенол, 9 – *m*-нитрофенол, 10 – *n*-нитрофенол.

Для характеристики межмолекулярных взаимодействий нами использована также модель, базирующаяся на линейном отношении энергии сольватации (ЛОЭС). При большом содержании ацетонитрила в водно-органическом растворе получены лучшие корреляции удерживания производных фенола, обладающих свойствами кислот, с сольватохромным параметром π_2^* , т.е. с полярностью/поляризуемостью молекул (рис. 9, а).

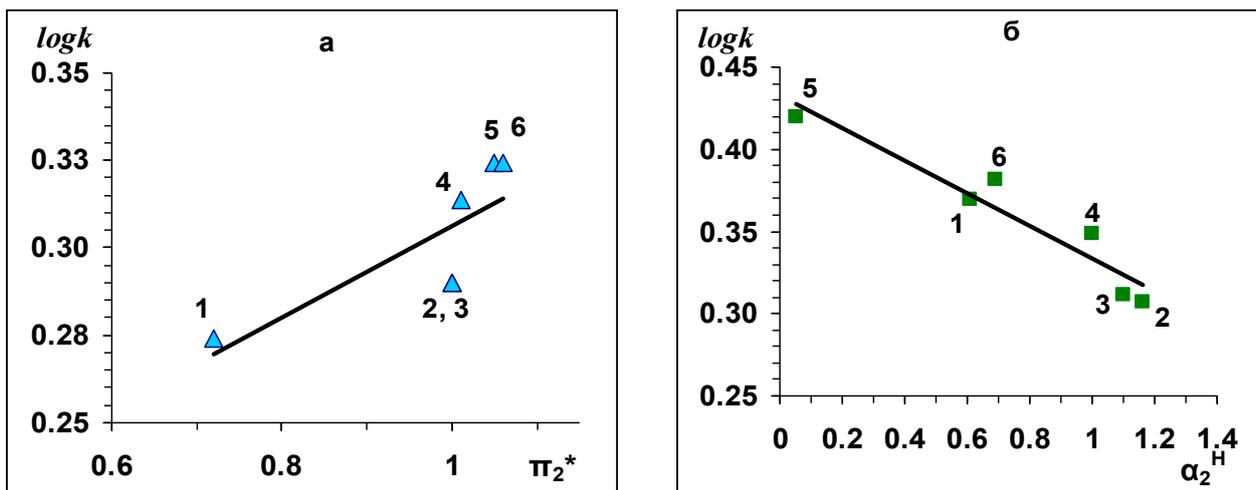


Рис. 9. Зависимость логарифма фактора удерживания $\log k$ производных фенола, обладающих свойствами кислот, от их сольватохромных параметров π_2^* (а) и α_2^H (б) на ПМДН-2 при составе ПФ 70 : 30 об. %. Сорбаты: 1 – фенол, 2 – резорцин, 3 – гидрохинон, 4 – *n*-нитрофенол, 5 – *o*-нитрофенол, 6 – *m*-нитрофенол.

Эти данные соответствуют результатам, полученным при анализе корреляционных уравнений, связывающих удерживание сорбатов с их физико-

химическими параметрами. Также было установлено, что удерживание производных фенола, обладающих кислотными свойствами, при составе ПФ 70:30 об. % на ПМДН-2 сильно коррелирует с сольватохромным параметром α_2^H (рис. 9, б), т.е. со способностью сорбата отдавать электронную пару при образовании водородной связи. Что является закономерным, так как рассматриваемые производные фенола обладают кислотными свойствами. Причем увеличение удерживания сорбатов происходит с уменьшением параметра α_2^H , т.е. с уменьшением кислотных свойств производных фенола.

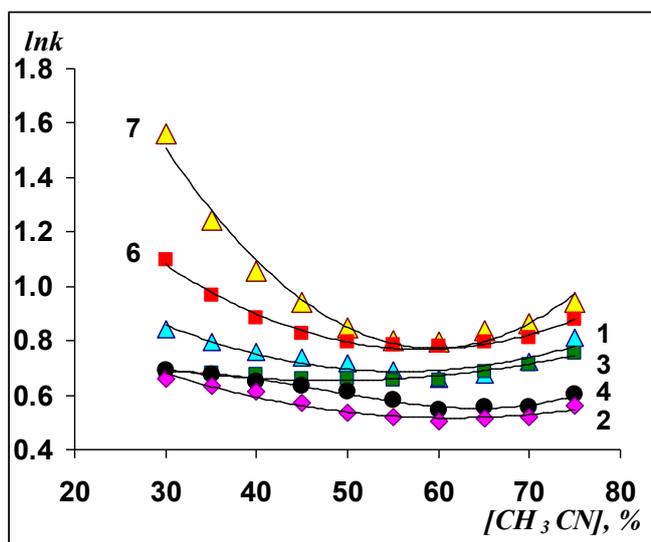


Рис. 10. Зависимости логарифмов факторов удерживания $\ln k$ производных фенола на ПМДН-5 от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 – фенол, 2 – *n*-нитрофенол, 3 – *m*-нитрофенол, 4 – *o*-нитрофенол, 6 – *o*-аминофенол, 7 – *n*-аминофенол.

После обработки сорбента гидроксидом аммония (ПМДН-5, рис. 10) кислотные центры поверхности ПМДН находятся в катионной форме. Это приводит к возникновению конкуренции между катионами аммония и молекулами с основными функциональными группами за кислотные центры сорбента. Поэтому адсорбция аминофенолов на ПМДН-5 по сравнению с их удерживанием на поверхности ПМДН-2 (рис. 7) значительно уменьшается.

При составе ПФ 70:30 об. % на удерживание сорбатов, в основном, влияет показатель константы кислотности соединений. При составе ПФ 30:70 об. % удерживание производных фенола, обладающих свойствами кислот, на ПМДН-5

возрастает с уменьшением кислотности соединения и сольватохромного параметра π_2^* . Это может быть связано с тем, что при модифицировании сорбента основанием рН водно-органического раствора составляет 7,5. В этих условиях исследованные кислые производные фенола находятся в частично ионизированной и частично молекулярной формах. Взаимодействие полярных ионизированных молекул с ПФ усиливается, тогда как взаимодействие с поверхностью ПМДН уменьшается. Это приводит к уменьшению адсорбции производных фенола на ПМДН-5 с увеличением кислотности соединения.

Аналогичные исследования были проведены для производных анилина и пиридина. Показано, что при составе ПФ 70 : 30 об. % в наибольшей степени с удерживанием производных пиридина коррелирует фактор гидрофобности (отрицательный вклад). При малом содержании ацетонитрила удерживание производных пиридина увеличивается с возрастанием объема и фактора гидрофобности молекулы. Это подтверждает преобладающий вклад неспецифических взаимодействий в адсорбцию сорбатов на ПМДН при данном составе водно-органического раствора.

Как и при использовании подвижной фазы $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 70:30 об. %, при малом содержании ацетонитрила большее влияние на адсорбцию производных анилина оказывают дипольный момент и показатель константы кислотности соединения. Однако, при большом содержании органического компонента превалирует влияние дипольного момента, а при малом содержании ацетонитрила – влияние pK_{BH^+} . Это может быть связано с тем, что при малом содержании органического компонента в растворе взаимодействия сорбатов с ПФ увеличиваются за счет увеличения полярности ПФ. Производные анилина, обладающие более выраженными основными свойствами взаимодействуют с кислотными центрами на поверхности ПМДН сильнее, чем другие производные, поэтому pK_{BH^+} становится определяющим параметром для рассматриваемого ряда соединений.

Сольватационная модель ЛОЭС свидетельствует об изменении вкладов специфических и неспецифических взаимодействий в адсорбцию производных пиридина и анилина на ПМДН при изменении содержания органического компонента в ПФ.

Таким образом, показано, что модифицирование поверхности сорбента кислотой или основанием приводит к существенным различиям адсорбционного поведения сорбатов на ПМДН, что связано с изменением механизма взаимодействия сорбатов с поверхностью сорбента. Кроме того, изменение состава ПФ приводит к изменению вкладов специфических и неспецифических взаимодействий в адсорбцию молекул веществ.

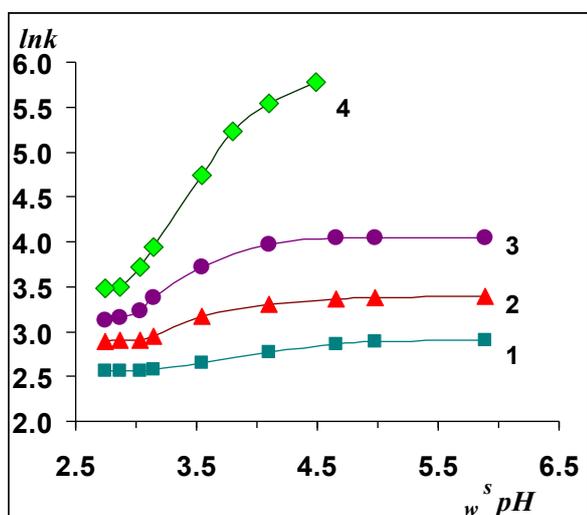


Рис. 11. Зависимость логарифма фактора удерживания $\ln k$ тестовых сорбатов на ПМДН от pH ПФ $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 70:30: 1 – анилин, 2 – *m*-аминофенол, 3 – *o*-аминофенол, 4 – *n*-аминофенол.

Известно, что помимо природы и состава подвижной фазы на удерживание полярных ионогенных соединений большое влияние оказывает pH раствора. Причем при изменении pH среды не только молекулы сорбатов могут находиться в ионизированной или молекулярной форме, но также и поверхностные кислотные и основные группы сорбента могут находиться в диссоциированной форме или протонироваться (см. рис. 5). Поэтому в данной работе было изучено влияние pH ПФ на удерживание тестовых сорбатов, которые являются органическими кислотами, основаниями, амфотерными соединениями и нейтральными молекулами. В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильные растворы в различном соотношении $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 30:70, 40:60, 50:50, 60:40 и 70:30.

На рис. 11 приведены зависимости логарифма фактора удерживания сорбатов от pH ПФ при соотношении $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 70:30. Из рис. 11 следует, что при увеличении pH ПФ от 2,7 до 6 адсорбция соединений с аминогруппами увеличивается. Вероятно, это связано с сильным взаимодействием молекул

сорбатов в протонированной форме (при pH=2,7) с молекулами ПФ. В молекулярной же форме (при pH=6) взаимодействие молекул сорбатов с водно-ацетонитрильным раствором уменьшается, что приводит к возрастанию их адсорбции на поверхности ПМДН.

Наряду с этим, при увеличении содержания органического компонента в ПФ увеличилась селективность удерживания структурных изомеров аминофенола (рис. 11). Причем увеличение удерживания изомеров происходит в следующем ряду: *m*-аминофенол ($pK_{BH^+}=4,17$) < *o*-аминофенол ($pK_{BH^+}=4,72$) < *n*-аминофенол ($pK_{BH^+}=5,5$), т.е. в порядке увеличения показателей констант кислотности сорбатов.

Следовательно, не только изменение состава водно-органического раствора, но и изменение pH ПФ значительно влияет на адсорбцию ионогенных сорбатов на ПМДН. Эти данные позволяют регулировать селективность сорбции полярных ионогенных соединений на поверхности исследованного сорбента.

В работе исследована сорбция ряда производных фенола, анилина и пиридина на поверхности ПМДН в температурном интервале 45-65 °С. На основании полученных данных построены зависимости $\ln k = f(1000/T)$ и рассчитаны изменения значений энтальпии и энтропии конкурентной сорбции веществ на ПМДН, модифицированном кислотой (ПМДН-2, табл. 4) или основанием (ПМДН-5, табл. 5).

Таблица 4. Изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS и энергии Гиббса ΔG конкурентной сорбции анилина и *o*-аминофенола на ПМДН-2.

Сорбат	CH ₃ CN:H ₂ O, % об.	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$, кДж/моль
<i>o</i> -Аминофенол	30:70	1.60±0.04	24.7±0.8	9,0±0.1
	50:50	0.60±0.03	29.7±0.3	9,5±0.2
	70:30	2.2±0.1	28.7±0.7	10,8±0.5
Анилин	30:70	1,30±0,03	23,9±0,1	8.4±0,3
	50:50	1,70±0,01	22,8±0,1	8.5±0,1
	70:30	3,7±0,1	18,1±0,1	9.2±0,2

Таблица 5. Изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS и энергии Гиббса ΔG конкурентной сорбции анилина и *o*-аминофенола на ПМДН-5.

Сорбат	CH ₃ CN:H ₂ O, % об.	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$, кДж/моль
<i>o</i> -Аминофенол	30:70	3.40±0.03	7.9±0.2	5,7±0.1
	50:50	1.40±0.05	14.1±0.4	5,6±0.1
	70:30	0.90±0.03	15.2±0.5	5,4±0.1
Анилин	30:70	1,40±0,04	15,4±0,8	6,0±0,1
	50:50	2,1±0,1	11,9±0,5	5,7±0,1
	70:30	4,3±0,2	5,2±0,2	5,5±0,1

Показано, что ΔH и ΔS изменяются симбатно, однако, отсутствует постоянство в изменении ΔH и ΔS при изменении состава ПФ. Это, вероятно, связано с конкурентным характером сорбции, многообразием межмолекулярных взаимодействий и различием вкладов энтальпийного и энтропийного факторов при

конкурентной сорбции веществ. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса отрицательны ($\Delta G < 0$), что свидетельствует о самопроизвольности процесса.

Из данных табл. 4-5 следует, что при сорбции ионогенных сорбатов на поверхности ПМДН-2 и ПМДН-5 наблюдаются небольшие изменения энтальпии конкурентной сорбции тестовых сорбатов, что может быть связано с энергетическими затратами при сольватации и вытеснении молекул ПФ с поверхности сорбента, а также в некоторых случаях может быть объяснено распределительным механизмом сорбции молекул между объемной фазой и водным слоем на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (в соответствии с режимом HILIC).

Для тестовых сорбатов с аминогруппами, когда последние находятся преимущественно в молекулярной форме (при pH=6) также построены зависимости $\ln k = f(1000/T)$ и рассчитаны изменения термодинамических параметров (табл. 6).

Таблица 6. Изменения энтальпии ΔH , энтропии ΔS и энергии Гиббса ΔG конкурентной сорбции анилина и *o*-аминофенола на поверхности ПМДН (рН ПФ составляло 6; ПФ готовили без добавления буфера).

Сорбат	CH ₃ CN:H ₂ O, % об.	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$, кДж/моль
<i>o</i> -Аминофенол	30:70	34,9±0,4	-61,2±0,4	16,6±0,1
	50:50	17,3±0,1	-8,7±0,2	14,7±0,2
	70:30	12,0±0,1	6,3±0,1	13,9±0,2
Анилин	30:70	24,1±0,1	-37,2±0,9	13,0±0,4
	50:50	7,6±0,5	8,6±0,5	10,2±0,2
	70:30	9,4±0,1	-0,30±0,02	9,3±0,1

Из табл. 6 следует, что адсорбция молекулярных форм сорбатов на поверхности сорбента при использовании в качестве ПФ CH₃CN:H₂O без добавления буферного раствора характеризуется бóльшим тепловым эффектом по сравнению со значениями, полученными при модифицировании сорбента кислотой или основанием (табл. 4-5). При этом, максимальное изменение энтальпии конкурентной сорбции веществ наблюдается при небольшом содержании ацетонитрила в ПФ. Вероятно, увеличение содержания органического компонента приводит к подавлению диссоциации кислотных групп поверхности и уменьшению взаимодействия основных молекул сорбатов с кислотными центрами сорбента.

Таким образом, в работе детально изучены физико-химические закономерности адсорбции тестовых сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. Эти данные можно использовать для интерпретации адсорбции витаминов на поверхности ПМДН. В работе изучено влияние состава и рН ПФ на адсорбцию водорастворимых витаминов. Получены нелинейные зависимости логарифма фактора удерживания ($\ln k$) сорбатов от состава ПФ на поверхности ПМДН. Аналогично зависимостям, полученным для тестовых сорбатов, прослеживается рост селективности сорбции

витаминов при увеличении рН ПФ и содержании ацетонитрила в водно-органическом растворе. На рис. 12 приведены хроматограммы разделения смеси исследуемых водорастворимых витаминов при различном составе вода-ацетонитрил на хроматографической колонке с ПМДН (50x4 мм).

Из рис. 12 следует, что лучшее разделение смеси четырех исследуемых витаминов удается достигнуть при составе ПФ 70:30.

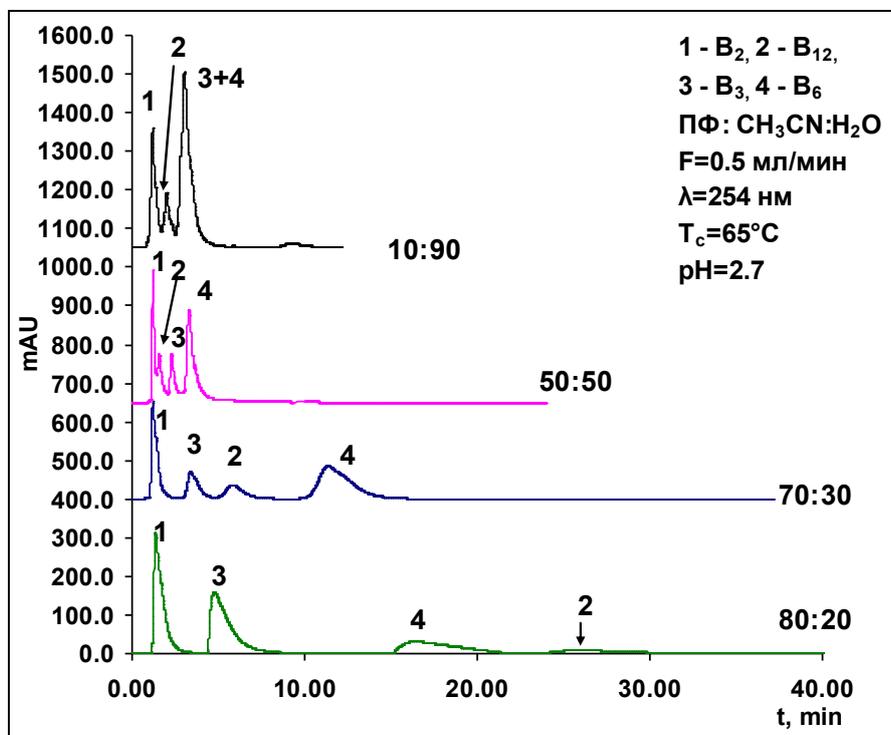


Рис. 12. Хроматограммы модельной смеси водорастворимых витаминов, полученные при различных составах вода-ацетонитрил.

Таким образом, в работе впервые изучены физико-химические закономерности адсорбции водорастворимых витаминов и получены хроматограммы разделения смеси водорастворимых витаминов на колонке, заполненной ПМДН. Путем изменения физико-химических параметров сорбционной системы получено полное разделение модельной смеси витаминов в изократическом режиме менее чем за 15 минут.

В **пятой главе** приведены результаты исследования адсорбции водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы с использованием метода твердофазной экстракции. Для изучения адсорбции водорастворимых витаминов использовали сорбенты на основе силикагеля, сверхсшитого полистирола и углеродные адсорбенты.

Показано, что динамическая емкость сорбентов по отношению к исследуемым водорастворимым витаминам максимальна для сорбентов на основе сверхсшитого полистирола и средние значения получены для углеродных сорбентов. Однако, при использовании для концентрирования сверхсшитого полистирола возникают затруднения при десорбции витаминов с поверхности данных сорбентов.

В Главе 4 работы было установлено, что удерживание сорбатов на ПМДН возрастает при использовании водно-органических подвижных фаз с преобладанием органического модификатора (ацетонитрила). На рис. 13

представлены выходные динамические кривые для цианокобаламина (витамина В₁₂), полученные на концентрирующем патроне с ПМДН (200 мг). Витамин адсорбировали из водного раствора (кривая 1) и водно-органических растворов (кривые 2, 3 и 4).

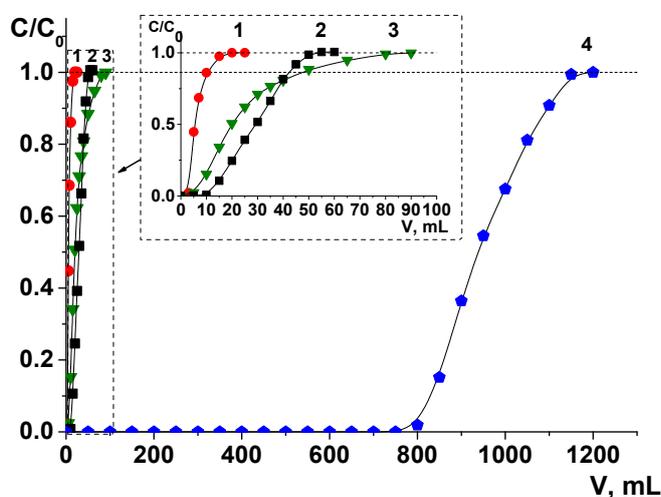


Рис. 13. Выходные динамические кривые концентрирования витамина В₁₂ на патронах с ПМДН (200 мг). Витамин адсорбировали из растворов: 1 – H₂O, 2 – *i*-C₃H₇OH:H₂O 90:10, 3 – C₂H₅OH:H₂O 90:10, 4 – CH₃CN:H₂O 90:10.

Из рис. 13 видно, что объем V_R (объем, при котором концентрация витамина в фильтрате достигает 50% от его концентрации в исходном растворе) увеличивается при использовании водно-органических растворов, при этом возрастание адсорбции наблюдается при переходе к более гидрофобному растворителю в качестве органического компонента: C₂H₅OH < *i*-C₃H₇OH < CH₃CN. При добавлении этанола в раствор происходит возрастание конкурентной сорбции молекул протонного органического

растворителя, воды и сорбата за активные центры на поверхности сорбента. Ацетонитрил как апротонный растворитель является практически инертным по отношению к полярным активным центрам на поверхности ПМДН и наблюдается резкий рост адсорбции витамина на поверхности сорбента. Использование подвижной фазы вода-ацетонитрил способствует повышению полной динамической емкости ПМДН и, как следствие, увеличению коэффициента концентрирования сорбата. Максимальный коэффициент концентрирования ($K=605$) витамина В₁₂ был получен при его адсорбции из раствора CH₃CN:H₂O 90:10 на ПМДН и десорбции 0,5 мл CH₃CN:H₂O (30:70, pH=2.7).

Проведено сорбционное концентрирование модельной смеси витаминов и концентрирование из препарата «Макровит». Таким образом, в данной работе удалось осуществить не только разделение смеси исследованных водорастворимых витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе в изократическом режиме ВЭЖХ, но также очистку и сорбционное концентрирование витаминов В₂, В₃ и В₆.

Установлено, что жирорастворимые витамины слабо адсорбируются на поверхности ПМДН. Поэтому для концентрирования данных витаминов было предложено использовать гидрофобный сорбент С18. Адсорбцию витаминов осуществляли из водно-*i*-пропанольных растворов в различном соотношении компонентов. Десорбцию осуществляли чистым *i*-пропанолом.

На рис. 14 приведена зависимость коэффициента концентрирования K жирорастворимых витаминов от логарифма мольной доли воды ($\log X_{H_2O}$) в растворе, из которого адсорбировали витамины. Для десорбции витаминов использовали 0,5 мл *i*-пропанола. Из полученных данных следует, что, используя водно-органический раствор с меньшей элюирующей силой при адсорбции витаминов и оптимальный объем элюирующего растворителя, можно существенно (более чем в 100 раз) увеличить концентрацию определяемого компонента. Было осуществлено сорбционное концентрирование жирорастворимого витамина из препарата «Кальций-Д₃ НИКОМЕД» на сорбенте С18. Показано, что путем варьирования различных физико-химических параметров можно в существенной мере повысить коэффициенты концентрирования витаминов, что снижает пределы их обнаружения в реальных образцах.

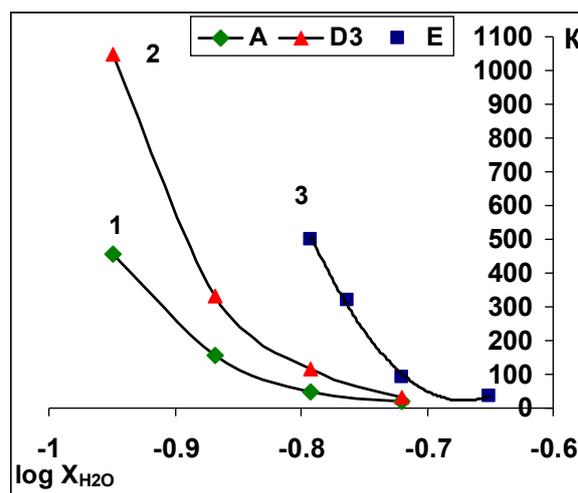


Рис. 14. Зависимость коэффициента концентрирования K жирорастворимых витаминов А, D₃ и E, адсорбированных на Strata Traditional C18-E (200 мг) из раствора *i*-пропанол:Н₂О в различных соотношениях и десорбированных 1 мл *i*-пропанола, от логарифма мольной доли воды $\log X_{H_2O}$ в исходном растворе: 1 – А, 2 – D₃, 3 – E.

Основные результаты и выводы

1. Изучена химия поверхности и структура пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН) комплексом физико-химических методов (рентгеновской порошковой дифрактометрии (РД), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), ИК-спектроскопии и др.). Разработаны методики обработки ПМДН кислотами и щелочами, позволяющие в значительной степени изменять и стабилизировать его химию поверхности и адсорбционные свойства.
2. В статическом режиме измерены изотермы адсорбции сорбатов, обладающих свойствами кислот, оснований и амфотерных соединений. С использованием зависимостей типа уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра исследована однородность поверхности ПМДН.
3. В динамическом режиме изучена сорбция полярных, в том числе, ионогенных сорбатов на поверхности ПМДН, модифицированного кислотой или основанием. Показано, что зависимость факторов удерживания исследуемых сорбатов от состава водно-ацетонитрильного раствора носит нелинейный характер, что можно объяснить изменением доминирующего вклада специфических или неспецифических молекулярных взаимодействий в сорбцию тестовых сорбатов на поверхности ПМДН и взаимодействий сорбатов с компонентами раствора при изменении его состава.

4. Установлено проявление закономерностей режима гидрофильной хроматографии при большом содержании (более 70 об. %) органического компонента (ацетонитрила) в растворе. При этом наблюдалась высокая селективность сорбции на ПМДН исследованных водорастворимых витаминов.
5. Показана возможность регулирования и значительного увеличения селективности сорбции ионогенных соединений путем варьирования состава и pH водно-ацетонитрильных растворов.
6. Проведено сорбционное концентрирование водо- и жирорастворимых витаминов на ряде сорбентов различной природы: ПМДН, Strata Traditional C18-E, Strata-X, Strata Traditional NH₂/WAX, Strata Traditional CN, Силохроме 120, SiO₂-PVP-4 (силикагель, модифицированный поливинилпирролидоном), сверхсшитых полистиролах Purosep-200, MN-202, MN-270, активированном угле БАУ-II. Из динамических выходных кривых оценена динамическая емкость сорбентов по отношению к каждому витамину. Показана перспективность использования ПМДН не только в качестве сорбента для разделения водорастворимых витаминов, но и для их очистки и концентрирования методом твердофазной экстракции.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Рычкова С.А., Ланин С.Н., Шаталов И.А., Востров И.А. Закономерности сорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 397-405.
2. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Востров И.А., Шаталов И.А. Сорбция водорастворимых витаминов на сорбентах различной природы // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 179-195.
3. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Ланина К.С., Шаталов И.А. Сорбция азотсодержащих ароматических соединений на ультрадисперсном алмазе // Известия АН. Серия химическая. – 2016. – № 1. – С. 110-119.
4. Lanin S.N., Rychkova S.A., Vinogradov A.E., Lanina K.S., Obrezkov O.N., Nesterenko P.N. Investigation of adsorption of phenols on detonation nanodiamonds using liquid column chromatography // Diamond Relat. Mater. – 2016. – V. 64 C. – P. 49-56.

Список публикаций в сборниках материалов конференций и патенты:

5. Рычкова С.А., Ланин С.Н., Шаталов И.А., Востров И.А. Закономерности сорбции водо- и жирорастворимых витаминов // Второй Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Кинетика и динамика обменных процессов», Краснодарский край, с. Дивноморское, 2013. С. 59.
6. Рычкова С.А., Ланин С.Н., Шаталов И.А., Востров И.А., Вирясов М.Б. Особенности процессов сорбции и десорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata-Traditional C18-E // Всероссийская конференция с

- международным участием "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и сорбционной селективности", Москва, Клязьма, 2014. С. 135.
7. Рычкова С.А., Ланин С.Н., Шаталов И.А., Востров И.А. Влияние температуры на процессы сорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E // Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции», Санкт-Петербург, 2014. С. 87.
 8. Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Ланин С.Н., Шаталов И.А. Влияние воздействия ультразвука на сорбцию жирорастворимых витаминов // XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике, Москва, 2014. С. 43.
 9. Rychkova S., Viryasov M., Lanina K., Shatalov I., Salmanova F., Lanin S. Study of sorption of fat-soluble vitamins using solid phase extraction // 30th International Symposium on Chromatography, Salzburg, Austria, 2014. P270-SF-Tu.
 10. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Вирясов М.Б., Гончаренко С.Ю., Федянина О.Н., Салманова Ф.Р. Сорбция водорастворимых витаминов на ультрадисперсном алмазе // Всероссийская конференция "Теория и практика хроматографии" с международным участием, посвященная памяти проф. М.С. Вигдергауза, Самара, 2015. С. 170.
 11. Салманова Ф.Р., Рычкова С.А. Особенности сорбции водорастворимых витаминов и фенолов на ультрадисперсном алмазе // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2015», Москва, МГУ, 2015, 7117\uid85352.
 12. Гончаренко С.Ю., Рычкова С.А. Физико-химические закономерности сорбции водорастворимых витаминов на ультрадисперсном алмазе // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2015», Москва, МГУ, 2015. 7117\uid85350.
 13. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Вирясов М.Б., Гончаренко С.Ю., Федянина О.Н., Салманова Ф.Р. Сорбция азотсодержащих ароматических соединений на ультрадисперсном алмазе // Четвёртый Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», Москва, 2015. С. 209.
 14. Рычкова С.А., Ланин С.Н., Дадашева А.Р. Физико-химические особенности сорбции ряда производных фенола на ультрадисперсном алмазе // Ломоносовские чтения 2016. Секция "Химия". МГУ, 2016. С. 28-29.
 15. Ланин С.Н., Рычкова С.А., Виноградов А.Е., Вирясов М.Б., Власенко Е.В., Ланина К.С., Хохлова Т.Д. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности ультрадисперсного алмаза // Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа», Иваново, 2016. С. 162-164.