

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н., профессор Ланин Сергей Николаевич

Москва – 2016

## Оглавление

Введение .....	5
1.1. Адсорбция из растворов .....	9
1.1.1. Общие закономерности адсорбции из растворов на поверхности твердого тела .....	9
1.1.2. Особенности сорбции в статическом и динамическом режимах .....	15
1.2. Закономерности сорбции ионогенных органических соединений в различных вариантах жидкостной хроматографии.....	16
1.3. Особенности сорбции в системе «полярный сорбент-полярный элюент».....	23
1.3.1. Особенности механизма удерживания в режиме гидрофильной жидкостной хроматографии (ННЛС).....	26
1.3.2. Сорбенты, используемые в режиме ННЛС .....	28
1.3.3. Влияние различных физико-химических параметров на адсорбцию в режиме ННЛС.....	29
1.3.4. Ацетонитрил в качестве компонента подвижной фазы в режиме ННЛС .....	30
1.4. Ультрадисперсный алмаз. Детонационный наноалмаз. ....	31
1.4.1. Синтез пористого микродисперсного детонационного наноалмаза методом спекания.....	33
1.4.2. Элементный состав, примеси ультрадисперсного алмаза .....	34
1.4.3. Химия поверхности ультрадисперсного алмаза .....	35
1.4.4. Применение сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза.....	37
1.5. Витамины. Сорбционное концентрирование витаминов .....	39
1.5.1. Физико-химические свойства витаминов. Методы определения витаминов.....	39
1.5.2. Метод ТФЭ. Общие положения .....	43
1.5.3. Наиболее часто применяемые сорбенты в ТФЭ.....	46
1.5.3.1. Традиционные сорбенты для ТФЭ.....	46
1.5.3.2. Специфические сорбенты .....	47
1.5.3.3. Сорбенты на основе наноматериалов .....	48
1.5.3.4. Углеродные наноматериалы .....	49
1.5.4. Сорбционные методы определения, разделения и очистки витаминов.....	50
1.5.6. Адсорбция витаминов в режиме ННЛС.....	53
ГЛАВА 2. Материалы и оборудование (экспериментальная часть).....	56
2.1. Рентгенофазовый анализ .....	56
2.2. Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота.....	56
2.3. Сканирующая электронная микроскопия .....	56
2.4. ИК-спектроскопия.....	57
2.5. Кислотно-основное титрование .....	57
2.6. Титрование по методу Бозма .....	57
2.7. Определение анионообменной ёмкости ПМДН по хлорид-иону.....	58
2.8. Изучение адсорбционных свойств наноалмаза в статическом режиме.....	58
2.9. Изучение адсорбционных свойств наноалмаза методом динамической сорбции.....	61

2.10. Адсорбция водо- и жирорастворимых витаминов в статическом режиме.....	68
2.11. Адсорбция водо- и жирорастворимых витаминов в динамическом режиме .....	69
2.12. Твердофазная экстракция водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы .....	69
2.13. Математическая обработка результатов .....	71
ГЛАВА 3. Химия поверхности и адсорбционные свойства пористого микродисперсного детонационного наноалмаза .....	72
3.1. Характеристика поверхности ПМДН. Структурный анализ .....	72
3.1.1. Исследование поверхности ПМДН методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа .....	72
3.1.2. Изучение пористой структуры и удельной поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота .....	77
3.1.3. ИК-спектроскопия поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза.....	80
3.1.4. Кислотно-основное титрование поверхности наноалмаза. Анионообменная емкость ПМДН.....	83
3.2. Результаты изучения адсорбционных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в статическом режиме.....	86
3.2.1. Адсорбция красителей на поверхности ПМДН.....	86
3.2.2. Адсорбция пиридина из бинарных растворов на поверхности ПМДН.....	94
3.3. Исследование зависимости адсорбционных свойств наноалмаза от способа модифицирования его поверхности .....	96
ГЛАВА 4. Физико-химические закономерности адсорбции тестовых сорбатов и витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза .....	106
4.1. Физико-химические закономерности удерживания тестовых сорбатов на ПМДН .....	106
4.1.1. Влияние состава подвижной фазы на сорбцию производных фенола на ПМДН ..	106
4.1.2. Влияние модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза на закономерности адсорбции производных фенола.....	115
4.1.3. Влияние температуры на сорбцию производных фенола на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе .....	121
4.1.4. Влияние состава подвижной фазы на адсорбцию азотсодержащих ароматических соединений ряда пиридина и анилина на поверхности ПМДН .....	127
4.1.5. Влияние модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза на закономерности адсорбции производных пиридина и анилина .....	135
4.1.6. Влияние температуры на сорбцию производных пиридина и анилина на ПМДН	141
4.2. Влияние состава и рН подвижной фазы на удерживание ионогенных тестовых сорбатов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе .....	149
4.3. Зависимость удерживания витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе от состава подвижной фазы .....	157
4.4. Влияние рН раствора на удерживание водорастворимых витаминов на поверхности ПМДН.....	161

4.5. Влияние температуры на сорбцию водорастворимых витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе .....	165
4.5.1. Изучение термоустойчивости водорастворимых витаминов.....	165
4.5.2. Термодинамические характеристики сорбции водорастворимых витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза .....	166
4.5.3. Разделение модельных смесей водорастворимых витаминов на ПМДН .....	170
ГЛАВА 5. Твердофазная экстракция водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы.....	175
5.1. Твердофазная экстракция водорастворимых витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе, полистирольных сорбентах и оксидных носителях.....	175
5.1.1. Изучение адсорбции водорастворимых витаминов на сорбентах различной природы .....	175
5.1.2. Зависимость адсорбции водорастворимых витаминов от высоты слоя сорбента .	184
5.1.3. Изучение десорбции водорастворимых витаминов группы В.....	185
5.1.4. Сорбционное концентрирование модельной смеси витаминов.....	190
5.1.5. Сорбционная очистка и концентрирование водорастворимых витаминов из препарата «Макровит».....	191
5.2. Твердофазная экстракция жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы.....	192
5.2.1. Изучение адсорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E .....	194
5.2.2. Изучение термоустойчивости жирорастворимых витаминов.....	197
5.2.3. Изучение десорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E .....	199
5.2.4. Концентрирование жирорастворимых витаминов из препарата «Кальций-Д <sub>3</sub> НИКОМЕД» .....	200
Основные результаты и выводы.....	202
Список литературы .....	203

## Введение

### 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 рН. 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 В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub>.
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 результатов 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.



## ГЛАВА 1. Обзор литературы

### 1.1. Адсорбция из растворов

#### 1.1.1. Общие закономерности адсорбции из растворов на поверхности твердого тела

Для адсорбции из растворов характерно взаимное вытеснение молекул компонентов раствора с поверхности адсорбента, т.е. адсорбция одних молекул обязательно сопровождается десорбцией других [1, С. 171-173]. Сложный механизм конкурентной сорбции веществ влияет на вид изотермы адсорбции. Для каждого из компонентов раствора характерна своя индивидуальная изотерма, совокупность которых определяет вид обобщенной изотермы. Обычно количество адсорбированного вещества рассчитывают по изменению его концентрации в растворе, которое измеряют подходящим химическим или физико-химическим методом анализа [2, С. 11-17].

Для определения изотермы адсорбции из растворов методом жидкостной хроматографии используют несколько подходов. Изотермы в области малых концентрации адсорбата могут быть определены непосредственно из его хроматографического пика при элюировании из колонны, наполненной изучаемым сорбентом. Также изотермы могут быть определены с использованием метода фронтальной хроматографии. Для определения изотермы адсорбции из раствора фронтальным хроматографическим методом готовят ряд растворов исследуемого вещества в требуемом растворителе, содержащих различные концентрации адсорбируемого вещества. Каждый из растворов пропускают через колонку, наполненную определенной массой адсорбента, и определяют объемы вытекающих из колонок растворов до проскока. Данные для построения изотермы адсорбции рассчитывают по формуле [1, С. 173]:

$$\Gamma = \frac{V_R \cdot C_e}{m}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – удельная адсорбция (моль/г) при данной равновесной концентрации  $C_e$  (моль/л);  $V_R$  – объем раствора, пропущенный через сорбент от начала опыта до  $C/C_0=0,5$  ( $C$  – текущая концентрация сорбата в растворе, моль/л;  $C_0$  – исходная концентрация сорбата в растворе, моль/л), л;  $m$  – навеска адсорбента, г.

Также жидкостная хроматография может быть использована в качестве вспомогательного метода определения концентрации равновесного раствора над изучаемым адсорбентом при статических определениях изотермы адсорбции [1, С. 171-178].

Сложность адсорбционных процессов и изменение межмолекулярного взаимодействия компонентов в растворе и в адсорбционном слое, приводят к появлению большого числа разнообразных видов изотерм адсорбции. Гильс предложил классификацию изотерм адсорбции и выделил четыре характерных класса (S, L, H и C) изотерм на основе

формы начального участка изотермы (рис. 1). На основании изменения формы кривой при более высоких концентрациях Гильс выделил 5 типов изотерм адсорбции [3].

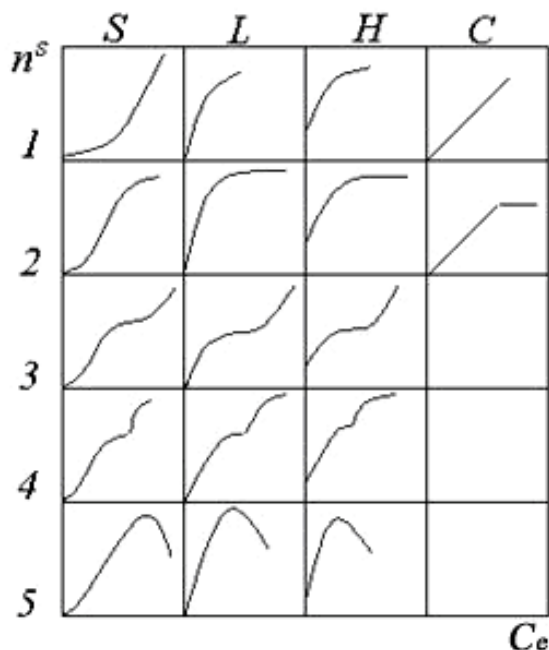


Рис. 1. Классификация изотерм адсорбции из растворов на твердой поверхности [3]

Класс изотерм S имеет вогнутый начальный участок относительно оси равновесной концентрации сорбата в растворе ( $C_e$ ). При увеличении концентрации  $C_e$  возможна точка перегиба и возникновение плато (S2-S4), что может быть связано с сильными взаимодействиями между адсорбированными молекулами при одновременном ослаблении взаимодействия молекул сорбата с сорбентом. На изотермах этого класса может наблюдаться максимум на кривой при сильной адсорбции молекул растворителя на поверхности сорбента (S5). Изотермами класса S часто описывается адсорбция ограниченно растворимых веществ из растворов [4, С. 3-6].

Наиболее часто встречающимся является класс изотерм адсорбции L (класс изотерм Ленгмюра). На начальном участке изотермы этого класса выгнуты относительно оси равновесной концентрации  $C_e$ , что связано с заполнением поверхности сорбента при увеличении концентрации сорбата в растворе. Изотермы L2 характерны для случаев, когда при определенной концентрации сорбата достигается насыщение адсорбционного слоя. В случае если адсорбция продолжается и после насыщения монослоя, то возможны изотермы L3, которые при появлении второго плато переходят в изотермы L4. В таких случаях возможно возникновение полимолекулярной адсорбции или переориентации молекул на поверхности сорбента. Для изотермы L5 характерно наличие максимума, что возможно в результате какого-либо изменения, происходящего с растворенным веществом, например,

при мицеллообразовании или наличии примесей высокоактивных веществ, находящихся в виде ассоциатов с другими молекулами [4, С. 3-6].

Изотермы класса Н в области низких концентраций  $C_e$  отличаются чрезвычайно сильным сродством адсорбата к адсорбенту, что отражается в практически вертикальном начальном участке изотермы адсорбции. Такие изотермы возможны при хемосорбции веществ на поверхности сорбента, а также при ионообмене [4, С. 3-6].

Изотермы класса С характеризуются линейным начальным участком изотерм, что указывает на постоянство константы распределения растворенного вещества между адсорбционным слоем и раствором. Такие изотермы достаточно часто наблюдаются при адсорбции красителей на микропористых адсорбентах. В результате адсорбции происходит увеличение поверхности адсорбента пропорционально количеству адсорбированного вещества (происходит раскрытие ранее недоступной поверхности - механизм замка на застежке «молния») [4, С. 3-6].

При изучении адсорбции наиболее информативными являются кинетика процесса, форма изотермы, наличие плато, тип адсорбции - мономолекулярная или полимолекулярная, ориентации молекул в адсорбционном слое, влияние температуры и природа сил взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью.

Для термодинамического описания сорбционных систем используют два варианта [5, С. 5-11]: метод избытков Гиббса и метод полного содержания. Метод избытков Гиббса используется для описания изменения при адсорбции свойств всей системы в целом на основе экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции. Метод полного содержания основан на разделении сорбционной системы на две фазы (адсорбционную и объемную) и описании ее свойств, как гетерогенной системы с использованием абсолютных концентраций компонентов в каждой из равновесных фаз [5, С. 5-22]. Метод полного содержания считают более информативным, т.к. он позволяет получать характеристики адсорбционной фазы, что исключительно важно с практической точки зрения. Поэтому значительная часть современной информации об адсорбции представляется в рамках метода полного содержания, а метод избытков используется для получения первичной информации и как критериальный при выборе модели для перехода к методу полного содержания [5, С. 5-51].

Таким образом, при измерении адсорбции из растворов экспериментально определяют избыточные величины адсорбции. Однако, если энергия адсорбции одного из компонентов (компонента 1) значительно превышает энергию адсорбции другого компонента (компонента 2), то изотерма абсолютных значений адсорбции компонента 1 практически совпадает с изотермой избыточной адсорбции. В тех случаях, когда изотерму

избыточной адсорбции из растворов можно заменить на изотерму абсолютной адсорбции, встречаются ситуации, при которых все взаимодействия (адсорбат-адсорбент, адсорбат-адсорбат) компенсируются и формально выполняются уравнения типа уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и др.

В области малых концентраций начальные участки изотерм адсорбции представляют собой прямые линии и хорошо описываются уравнением типа Генри [4, С. 3-6]:

$$a = K_H \cdot C_e, \quad (2)$$

где  $a$  – величина адсорбции (моль/г),  $C_e$  – равновесная концентрация сорбата в жидкой фазе (моль/л),  $K_H$  – константа Генри (л/г).

Изотермы класса L в области разбавленных растворов могут быть описаны уравнением адсорбции типа уравнения Ленгмюра:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

где  $a$  и  $a_m$  – количество адсорбированного вещества на 1 г сорбента при равновесии и адсорбционная ёмкость монослоя при насыщении, моль/г,  $C_e$  – равновесная концентрация, моль/л,  $K_L$  – константа равновесия уравнения типа Ленгмюра, учитывающая все взаимодействия в растворе, л/моль.

Для анализа изотерм удобно использовать линейную форму уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C_e}{a_m} \quad (4)$$

В ряде случаев адсорбцию на твердых адсорбентах можно описать эмпирическим уравнением изотермы типа уравнения Фрейндлиха:

$$a = K_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (5)$$

где  $K_F$  – константа равновесия уравнения типа Фрейндлиха, учитывающая все взаимодействия в растворе, л<sup>1/n</sup> · моль<sup>1-1/n</sup> · г<sup>-1</sup>,  $1/n$  – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

Линейная форма уравнения Фрейндлиха:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

Приведенные уравнения справедливы для мономолекулярной адсорбции и не учитывают латеральных взаимодействий при насыщении адсорбционных слоев (латеральными называют взаимодействия между соседними молекулами в адсорбционном слое). При диссоциации растворенных веществ в растворе и их адсорбции на ионизированной поверхности необходимо учитывать также электростатические взаимодействия в адсорбционном слое [6].

На рис. 2 а приведены изотермы адсорбции из бинарных растворов во всем интервале концентраций от  $X_1=0$  до  $X_1=1$ , где  $X_1$  – мольная доля сорбата в равновесном растворе. В случае адсорбции толуола из растворов в *n*-гептане на силикагеле с гидроксильной поверхностью (рис. 2 а, 1) адсорбция положительна во всем интервале концентраций толуола и *n*-гептан практически полностью вытесняется с поверхности сорбента. При адсорбции толуола из *n*-гептана на неспецифическом сорбенте (графитированная сажа, рис. 2 а, 2) наблюдается преимущественная адсорбция одного из компонентов (толуола в данном случае) до определенной концентрации, после достижения которой молекулы растворителя (*n*-гептана) адсорбируются сильнее, что приводит к отрицательным величинам адсорбции толуола и к появлению второго экстремума на изотерме [7, С. 382-400]. При концентрации толуола, когда изотерма адсорбции пересекает ось концентраций, адсорбция равна нулю и компоненты бинарного раствора не могут быть разделены на таком адсорбенте [8, С. 248-257]. Появление экстремума характерно для случая неограниченно растворимых друг в друге жидкостей.

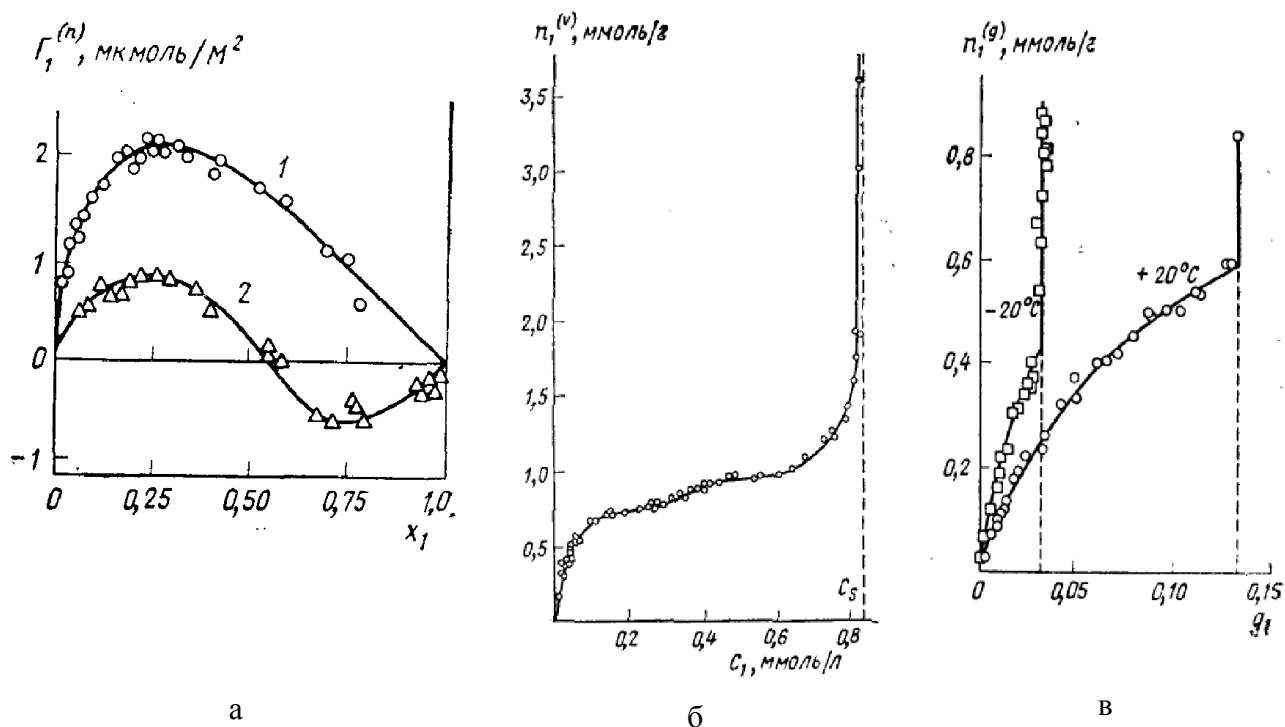


Рис. 2. а: Изотермы избыточной гиббсовской адсорбции  $\Gamma_1^{(n)}$  толуола из растворов в *n*-гептане на силикагеле с гидроксильной поверхностью (1) и на графитированной саже (2) при 20°C [7].

Рис. 2. б: Изотерма избыточной адсорбции фенола из водных растворов на ухтинской канальной саже при 20°C [7]

Рис. 2. в: Изотермы избыточной адсорбции нафталина из растворов в *n*-гептане на силикагеле КСК при 20°C и -20°C [7].

Пунктир – концентрация насыщенного раствора

Для жидкостей расслаивающихся имеет место полимолекулярная адсорбция и явление капиллярного расслаивания в порах адсорбента. В этом случае на поверхности сорбента происходит утолщение адсорбционного слоя, а в порах адсорбента образуется вторая жидкая фаза и изотерма адсорбции имеет S-образную форму (рис. 2 б).

Для бинарного раствора взаимно ограниченно растворимых компонентов, когда один из них после насыщения раствора кристаллизуется на поверхности сорбента, характерна форма изотермы, приведенная на рис. 2 в.

В жидкостной хроматографии чаще всего используют смешанные подвижные фазы (двухкомпонентные) и, таким образом, адсорбция исследуемого вещества происходит из трехкомпонентного раствора [8, С. 258-261]. На рис. 3 показана адсорбция из трехкомпонентного раствора *n*-гексана, бензола и диоксана на гидроксильной поверхности силикагеля.

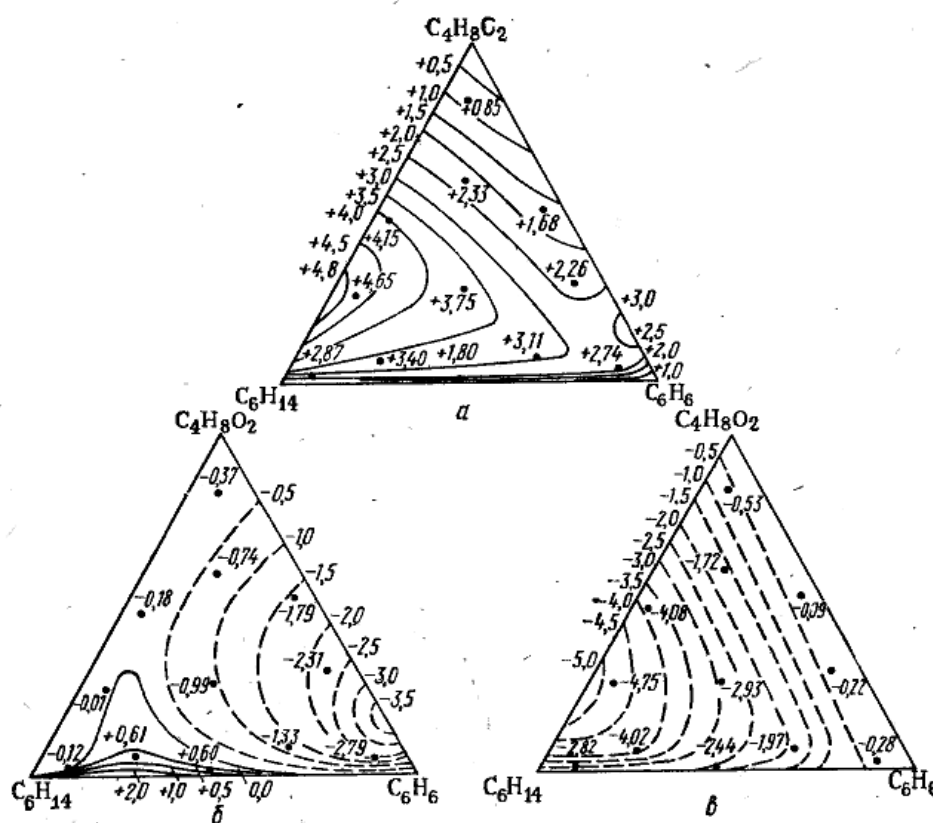


Рис. 3. Изотермы избыточной гиббсовской адсорбции  $\Gamma$  (мкмоль/м<sup>2</sup>) на гидроксильной поверхности силикагеля из тройных растворов диоксан-бензол-гексан: а – адсорбция диоксана, б - адсорбция бензола, в - адсорбция *n*-гексана [8].

Изотерма адсорбции компонента *i* из трехкомпонентного раствора представляет собой поверхность в координатах «адсорбция  $\Gamma_i$  – состав равновесного трехкомпонентного раствора». Эту поверхность изображают в виде проекций линий одинаковой адсорбции  $\Gamma$  на

концентрационный треугольник Гиббса. Сплошные линии выражают одинаковые значения положительной гиббсовской адсорбции  $\Gamma_i$ , а пунктирные – отрицательной. Стороны треугольника Гиббса представляют собой проекции соответствующих изотерм адсорбции из бинарных растворов [8, С. 258-261].

### 1.1.2. Особенности сорбции в статическом и динамическом режимах

Наиболее часто применяют два метода измерения сорбции веществ - статический и динамический.

При измерении сорбции в статическом режиме сорбент помещают в исследуемый раствор и оставляют до установления равновесия, далее раствор отделяют от сорбента и измеряют концентрацию сорбата в равновесном растворе.

Избыточную гиббсовскую адсорбцию  $\Gamma_i^v$  (моль/м<sup>2</sup>) вычисляют по уравнению [5, 7]:

$$\Gamma_i^v = \frac{(C_0 - C_e)V}{m \cdot s}, \quad (7)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация вещества в растворе, моль/л;  $C_e$  – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса адсорбента, г;  $s$  – удельная поверхность адсорбента (м<sup>2</sup>/г).

В динамическом режиме через сорбент пропускают раствор с известной концентрацией, при этом сорбент поглощает определенное количество сорбата [9, С. 6-7]. Методом динамической сорбции в аппаратном оформлении ВЭЖХ получают хроматографические пики адсорбатов. Методом фронтальной хроматографии получают выходные динамические кривые (рис. 4).

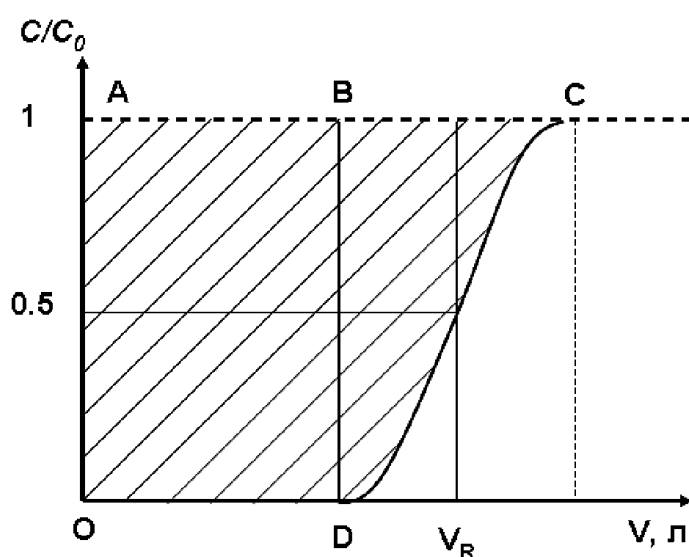


Рис. 4. Общий вид выходной кривой сорбции в динамических условиях

По полученным выходным кривым сорбции определяют динамическую емкость сорбента до проскока ( $DE_{пр}$ ), которая соответствует количеству адсорбированного вещества до появления сорбата в элюате (численно равна площади OABD на рис. 4).

Динамическую емкость сорбента до проскока  $DE_{пр}$  (моль/г) рассчитывают по уравнению (9) [10, С. 35]:

$$DE_{пр} = C_0 \cdot V_{пр} / m \quad (8)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация компонента (сорбата), моль/л;  $V_{пр}$  – объем раствора, пропущенный через сорбент до появления сорбата в элюате, т.е. до проскока, л;  $m$  – масса воздушно - сухого сорбента, г.

## **1.2. Закономерности сорбции ионогенных органических соединений в различных вариантах жидкостной хроматографии**

В жидкостной хроматографии помимо взаимодействий адсорбат–адсорбент необходимо учитывать межмолекулярные взаимодействия молекул подвижной фазы с адсорбентом и адсорбатом в соответствии с закономерностями сорбции из растворов. На неполярных адсорбентах удерживание слабополярных веществ из полярного элюента определяется неспецифическими взаимодействиями сорбат-сорбент и специфическими взаимодействиями сорбат-элюент [1, С. 171-178]. В таком случае реализуется обращено-фазовый режим ВЭЖХ. При адсорбции на полярном адсорбенте полярных веществ из неполярного элюента удерживание полярных молекул определяется преимущественно специфическими межмолекулярными взаимодействиями адсорбат-адсорбент. Это, так называемый, нормально-фазовый режим ВЭЖХ. Специфическое взаимодействие включает образование водородных связей или электростатические взаимодействия и в сильной степени зависит от доступности полярных групп поверхности для полярных групп вещества [1, С. 171-178]. В этом случае наблюдается высокая селективность разделения изомеров, отличающихся как пространственным строением, так и распределением электронной плотности в молекуле. Наиболее сложным случаем при установлении закономерностей сорбции является система «полярный сорбент-полярные разделяемые вещества-полярный элюент». На адсорбцию может оказывать сильное влияние как специфические взаимодействия сорбат-сорбент, так и специфические взаимодействия сорбат-элюент [1, С. 171-178].

Необходимо отметить, что часто трудности возникают при интерпретации механизма адсорбции ионогенных веществ (в частности молекул витаминов) на поверхности сорбентов различной природы. Адсорбция ионогенных соединений сильно зависит от природы



сорбента, природы и состава подвижной фазы (ПФ), рН ПФ, а также температуры сорбционной системы.

При добавлении к водному раствору с определенным рН органического компонента происходит сдвиг рН и изменяются константы диссоциации веществ в этом растворе. Следовательно, при изучении влияния рН на адсорбцию ионогенных соединений необходимо учитывать изменение рН в смешанном водно-органическом растворе и изменение констант диссоциации полярных ионогенных сорбатов. Удерживание ионизируемого вещества может сильно изменяться в зависимости от рН подвижной фазы, особенно при значениях рН, близких к  $pK_a$  сорбата. В этом случае рН подвижной фазы должно быть под жестким контролем. В литературе представлены работы, посвященные изучению влияния природы и количества органического компонента на рН раствора и  $pK_a$  ионогенных соединений [11, 12, 13, 14, 15].

В первую очередь необходимо определиться с тем, каким образом проводить определение рН в смешанном водно-органическом растворе. Так, в работах [11, 12] обсуждаются различные процедуры, которые могут быть использованы для определения рН подвижной фазы с точки зрения правил IUPAC. Могут быть использованы три процедуры: измерение рН водного буфера перед смешиванием его с органическим модификатором, измерение рН буфера после смешивания его с органическим модификатором с использованием системы рН-электродов, калиброванных в водных буферах, и измерение рН буфера после смешивания его с органическим модификатором с использованием системы рН-электродов, калиброванных с использованием буферов, приготовленных в том же смешанном растворителе, который используется в качестве подвижной фазы. Следовательно, могут быть определены три значения рН:  ${}^w_pH$ ,  ${}^s_pH$  и  ${}^s_pH$ , соответственно. ИЮПАК одобрил правила и процедуры для измерения рН в органических растворителях и бинарных водно-органических смесях растворителей [16, 17, 18] таких как те, которые используются в качестве подвижной фазы в ВЭЖХ. В воде стандартным состоянием для  $a_H$  является бесконечное разбавление ионов водорода в воде, для которых  $\gamma_H \rightarrow 1$ . В растворителе  $s$  (например, подвижной фазе ВЭЖХ), могут быть выбраны два различных стандартных состояния. Одним из них является бесконечное разбавление иона в том же растворителе  $s$ , а другим является бесконечное разбавление иона в воде. Это и приводит к различным шкалам рН: одной по отношению к конкретному растворителю, а другой по отношению к воде, которая также называется "абсолютная шкала рН". Для того чтобы различать шкалы рН, в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [16], используют обозначение  $w$  для водного раствора, а для неводного или смешанного раствора  $s$ . Таким

образом, надстрочные левые индексы указывают на растворитель ( $w$  или  $s$ ), в котором делаются измерения; подстрочные левые индексы указывают на растворитель, в котором определяют коэффициент активности иона водорода при бесконечном разбавлении ( $w$  или  $s$ ).

Кроме того, обозначение  ${}^s_w\gamma_H^0$  рекомендуется для эффекта среды (относится к стандартному изменению энергии Гиббса) при переносе иона  $H^+$  из воды ( $w$ ) в растворитель  $s$  [16]. Значение этого параметра определяет сдвиг шкалы  ${}^s_w pH$  по сравнению с  ${}^s_s pH$ , поскольку две шкалы рН связаны посредством следующего уравнения:

$${}^s_w pH = {}^s_s pH - \log({}^s_w\gamma_H^0), \quad (9)$$

где  ${}^s_w\gamma_H^0 \rightarrow 1$  при  $s \rightarrow w$

Таким образом, значение  ${}^s_s pH$ , измеряемое в конкретном растворителе, может быть выражено через величину  ${}^s_w pH$  [16].

Те же обозначения используются для кислотно-основных констант ( $pKa$ ). Например, кислотно-основная константа в растворителе  $s$  может быть выражена через  ${}^s_s pKa$ , если активность водорода измеряется в шкале  ${}^s_s pH$ , или  ${}^s_w pKa$ , если она измеряется в шкале  ${}^s_w pH$ . Оказывается, что обе константы связаны уравнением, аналогичным уравнению (11):

$${}^s_w pKa = {}^s_s pKa - \log({}^s_w\gamma_H^0) \quad (10)$$

Были определены некоторые значения  ${}^s_w pH$  для смесей ацетонитрил-вода [20, 21] и метанол-вода [19].

Во многих работах было показано, что шкалу  ${}^s_w pH$  использовать проще, чем  ${}^s_s pH$ , так как это не требует подготовки градуировочных растворов для системы электродов при переходе от одного состава ПФ к другому. Гораздо проще градуировать систему электродов с использованием водных буферов и при необходимости перевести значения  ${}^s_w pH$  в  ${}^s_s pH$  через так называемый  $\delta$  параметр [20, 21]:

$$\delta = \overline{E}_j - \log({}^s_w\gamma_H^0) = {}^s_w pH - {}^s_s pH \quad (11)$$

где  $\overline{E}_j = ({}^s E_{JX} - {}^w E_{JS}) / g$ , (12)

$\overline{E}_j$  - разница между жидкостным диффузионным потенциалом, создаваемым во время градуировки системы электродов в водных растворах ( ${}^wE_{JS}$ ), и созданным при измерении в водно-органической смеси ( ${}^sE_{JS}$ ), обычно называют остаточным жидкостным диффузионным потенциалом;  $g$  - постоянная, характеризующая уравнение Нернста и она включает в себя абсолютную температуру.

Значения  $\delta$  были определены для смесей метанол-вода [19] и для смесей ацетонитрил-вода до 60 % ацетонитрила в объеме [21]. Для смесей метанол-вода и ацетонитрил-вода (до 60 % ацетонитрила в объеме),  $\delta$  значения можно рассчитывать по уравнениям [19, 21]:

$$\delta = (0.09\varphi_{MeOH} - 0.11\varphi_{MeOH}^2) / (1 - 3.15\varphi_{MeOH} + 3.51\varphi_{MeOH}^2 - 1.35\varphi_{MeOH}^3) \quad (13)$$

$$\delta = -0.11\varphi_{MeCN}^2 / (1 - 1.316\varphi_{MeCN} + 0.433\varphi_{MeCN}^2) \quad (14)$$

В этих уравнениях  $\varphi$  имеет смысл объемной доли метанола и ацетонитрила.

Обзоры [22, 23, 24] посвящены измерению pH в подвижных фазах, используемых в ОФ-ВЭЖХ. В целом, значение  ${}^s pH$  буферов, получаемых из нейтральных (фосфорной, уксусной, лимонной и борной) или заряженных (анионных: фосфаты и нитраты) кислот и их сопряженных оснований, увеличивается с добавлением органического растворителя, поскольку значения  $pKa$  нейтральных и анионных кислот во многих смесях вода-органический растворитель возрастает с содержанием органического растворителя. Значения  ${}^s pH$  буферных растворов, полученных из нейтральных оснований (аммиак и этиламин), немного уменьшаются с добавлением ацетонитрила до 60 %. Для больших концентраций органического растворителя, происходит увеличение  ${}^s pH$ , поскольку значение  $pKa$  нейтральных оснований в смесях ацетонитрил-вода проходит через минимум при концентрации ацетонитрила в интервале 50–90 об. % органического растворителя. Такие различия для нейтральных или анионных кислот, с одной стороны, и катионных кислот, с другой стороны, обусловлены уменьшением диэлектрической проницаемости среды, когда органический модификатор добавляют к водному буферу [11, 20]. Эти тенденции могут быть объяснены на основе теории, предложенной Измайловым [25]. Теория основана на оценке средних эффектов для различных форм соединения, которые участвуют в кислотно-основных равновесиях в растворителе  $s$ : в кислой форме ( $HA^z$ ), основной форме ( $A^{z-1}$ ) и сольватированный ион водорода ( $HS^+$ ). Вакуум, где нет никаких специфических сольватационных эффектов, берется в качестве среды сравнения. Полученное уравнение выражает показатель константы кислотности ( ${}^s pK_a$ ) в растворителе  $s$  через показатель

константы кислотности в вакууме ( ${}^{vac}pK_{HA}$ ), показатель константы кислотности протонированного растворителя в вакууме ( ${}^{vac}pK_{HS^+}$ ), диэлектрическую проницаемость растворителя ( ${}^s\varepsilon$ ) и удельные энергии сольватации различных форм соединения, которые участвуют в равновесии ( $\sum_s {}^sG_{SOLV}^0$ ). Уравнение выглядит следующим образом:

$${}^s pK_a = {}^{vac} pK_{HA} - {}^{vac} pK_{HS^+} - \frac{e^2(z-1)}{2.303r({}^s\varepsilon)kT} - \frac{\sum_s {}^sG_{SOLV}^0}{2.303RT} \quad (15)$$

где  $e$ ,  $k$ ,  $R$ ,  $T$  – заряд электрона, константа Больцмана и газовая универсальная постоянная, и абсолютная температура.  $r$  – средний радиус всех ионных частиц, участвующих в равновесии,  $z$  – заряд кислоты или основания.

Незаряженная кислота имеет  $z=0$  и, следовательно, электростатическое слагаемое  $\frac{e^2(z-1)}{2.303r({}^s\varepsilon)kT}$  положительно и способствует увеличению  ${}^s pK_a$ , когда диэлектрическая проницаемость среды уменьшается вследствие добавления органического растворителя с более низким значением  ${}^s\varepsilon$ , чем у воды (такие растворители как метанол, ацетонитрил или тетрагидрофуран). Если кислота анионная, то  $z<0$  и электростатическое слагаемое увеличивается. Тем не менее, сопряженное кислоте нейтральное основание имеет  $z=1$  и электростатическое слагаемое не вносит никакого вклада в величину  ${}^s pK_a$ . Только изменение основности растворителя ( ${}^{vac}pK_{HS^+}$ ) и специфические эффекты сольватации ( $\frac{\sum_s {}^sG_{SOLV}^0}{2.303RT}$ ) изменяют величину  ${}^s pK_a$  оснований, когда состав растворителя изменяется. В смесях метанол-вода, ацетонитрил-вода и в других водно-органических смесях растворителей эти эффекты уменьшают значения  ${}^s pK_a$  оснований. Для кислот, принадлежащих к одному семейству, различия в специфических эффектах сольватации в растворителе  $s$  и в воде могут быть линейно связаны. В этом случае получают линейные соотношения между значениями  $pK_a$  кислот одного семейства в конкретном водно-органическом растворе и в воде [11].

Помимо pH раствора при добавлении органического компонента к водному раствору изменяется и  $pKa$  соединений. Кислотно-основные константы нескольких оснований [13] (анилин, пиридин, аммиак, этаноламин, триэтиламин) и кислот [14] (фталевой кислоты) в смесях ацетонитрил-вода до 60 % ацетонитрила по объему были определены потенциометрическим методом. В отличие от изменения  $pKa$  нейтральных и анионных кислот, значения  $pKa$  оснований уменьшается с увеличением содержания ацетонитрила в

смеси растворителей. В смесях ацетонитрил-вода до 60 об. % ацетонитрила были получены линейные зависимости  $^s_w pK_a$  оснований от объемной доли ацетонитрила в смеси. Кроме того в работе [14] Проанализировано влияние температуры на значения  $pK_a$ . Были найдены линейные зависимости  $pK_a$  от обратной температуры.

Были установлены линейные соотношения между значениями  $pK_a$  в смесях ацетонитрил-вода и значения  $pK_a$  в чистой воде для пяти семейств соединений: алифатических карбоновых кислот, ароматических карбоновых кислот, фенолов, аминов и пиридинов [26]. Параметры линейной корреляции были связаны с составом смеси ацетонитрил-вода. Предложенные уравнения позволяют оценить значения  $pK_a$  любого члена изученных семейств при любом составе ацетонитрил-вода до 60 % ацетонитрила в объеме (100 % для пиридинов).

В начале 1990-х годов были разработаны несколько подходов для моделирования удерживания в зависимости от pH и состава ПФ [27]. Полученные уравнения позволяют связать изменение фактора удерживания от pH при фиксированном составе ПФ. Для кислотно-основного равновесия типа  $HA^z \Leftrightarrow H^+ + A^{z-1}$  можно записать следующее выражение константы равновесия:

$$K_a = a_H \frac{[A^{z-1}]}{[HA^z]}, \quad (16)$$

где  $K_a$  – константа кислотно-основного равновесия,  $a_H$  – активность ионов  $H^+$ ,  $[HA^z]$  – равновесная концентрация кислоты с зарядом  $z$ ,  $[A^{z-1}]$  – равновесная концентрация сопряженного основания.

Фактор удерживания вещества ( $k$ ) тогда определяется выражением:

$$k = \frac{k_{HA} + k_A 10^{pH-pK_a}}{1 + 10^{pH-pK_a}}, \quad (17)$$

где  $k_{HA}$  и  $k_A$  - факторы удерживания кислотных и основных форм, соответственно, т.е. факторы удерживания для аналита в его кислотной или основной формах, соответственно [27].

Более сложные выражения получаются, если аналит имеет более одного кислотно-основного равновесия. Полученное уравнение определяет сигмоидальный участок удерживания кислотно-основного аналита в зависимости от pH подвижной фазы [28]. Точка перегиба зависимости должна соответствовать кислотно-основному значению  $pK_a$  аналита. Таким образом, pH является ключевым параметром для оптимизации хроматографического удерживания и селективности разделения в случае адсорбции ионогенных полярных сорбатов.

В работе [29] хроматографическим методом проанализировано влияние состава ПФ на удерживание веществ при различных рН. Оказалось, что при низком  $^S_w pH$ , при полностью ионизированных молекулах оснований, содержание органического модификатора не оказывает никакого влияния на удерживание. В отличие от этого, влияние сильно при более высоком рН, при котором аналиты не ионизированы или частично положительно заряжены.

Авторы работ [30, 31] оптимизировали долю органического модификатора и рН подвижной фазы для того, чтобы разделить ряд низкомолекулярных пептидов с помощью ВЭЖХ. Состав подвижной фазы был оптимизирован путем установления связей между фактором удерживания и параметром полярности растворителя Рейхардта  $E_T^N$ , а также между удерживанием и многопараметрическими соотношениями Камлета – Тафта с использованием принципа линейного соотношения свободных энергий сольватации (LSER), который позволяет рассчитывать вклады различных типов взаимодействий в изменение кислотности соединения при смене состава растворителя. Значение рН подвижной фазы было оптимизировано путем установления связи между удерживанием и рН, измеренным в водно-органическом растворе, используемым в качестве элюента. Было показано, что  $\log k$  и  $E_T^N$  линейно коррелируют во всем исследованном диапазоне содержания ацетонитрила, но существуют две прямые линии с различными наклонами, которые пересекаются примерно при содержании ацетонитрила 20 % (об/об). Эти две прямые линии, можно было бы объяснить, если принять во внимание структурные особенности смесей ацетонитрил-вода, описанные Маркусом и Мигрон [32], которые показывают три области. При большом содержании воды структура водного раствора остается более или менее нетронутой, молекулы ацетонитрила постепенно занимают пустоты между молекулами воды с небольшим нарушением структуры воды. Предел содержания ацетонитрила, при котором молекулы ацетонитрила больше не могут занимать только свободные полости в структуре воды, около 15-20 % (об/об) ацетонитрила. В среднем диапазоне состава смеси ацетонитрил-вода присутствует микрогетерогенность, т.е. молекулы воды преимущественно ассоциируются между собой, а молекулы ацетонитрила – с молекулами ацетонитрила. При содержании ацетонитрила > 75 % (об/об) взаимодействия между молекулами воды и ацетонитрила становятся важными.

В работах [33, 34] исследовано влияние температуры в диапазоне 25-50 °С на удерживание ионогенных соединений в режиме ОФ-ВЭЖХ на октадецилсиликагеле с использованием водно-метанольных и водно-ацетонитрильных растворов. Исследование фокусировалось на изучении температурной зависимости удерживания различных веществ

при  $pH$  подвижной фазы, близкому к их соответствующим значениям  $pK_a$ . Были использованы шесть буферных растворов различной природы. Авторами установлена значительная роль природы выбранного буферного раствора на удерживание и селективность в ОФ-ВЭЖХ при температурах, превышающих  $25^{\circ}C$ .

### **1.3. Особенности сорбции в системе «полярный сорбент-полярный элюент»**

Обращенно-фазовая ВЭЖХ (ОФ-ВЭЖХ) на сегодняшний день является наиболее распространенным вариантом жидкостной хроматографии. В этом режиме ВЭЖХ используют неполярную неподвижную фазу (НФ) и полярную подвижную фазу (ПФ). Удерживание сорбатов увеличивается с уменьшением полярности анализируемых соединений и/или полярности НФ, и/или с увеличением полярности ПФ. Основным недостатком ОФ-ВЭЖХ является очень слабое удерживание сильно полярных соединений [35, Р. 253-255].

В режиме нормально-фазовой ВЭЖХ (НФ-ВЭЖХ), напротив, используют полярную НФ и неполярную ПФ. Следовательно, сорбция увеличивается с увеличением полярности анализируемых соединений и/или НФ, и/или с уменьшением полярности ПФ. Основными недостатками этого режима являются использование весьма дорогостоящих, токсичных и вредных для окружающей среды растворителей (например, гептан, гексан, пентан, циклогексан), а также часто наблюдаемая плохая растворимость полярных веществ в этих растворителях [35, Р. 361-369].

Как было отмечено, довольно сложной является интерпретация адсорбционного поведения в системе «полярный сорбент-полярные разделяемые вещества-полярный элюент», когда может реализоваться, так называемый, режим гидрофильной хроматографии (ННЛС). Понятие гидрофильной жидкостной хроматографии (ННЛС) было введено Альпертом [36] в качестве альтернативы для НФ-ВЭЖХ. В режиме ННЛС используют полярную НФ и полярную водно-органическую ПФ с большим содержанием органического компонента (больше 60-70 об. %). Подобно НФ-ВЭЖХ, адсорбция сорбатов увеличивается с увеличением полярности анализируемых соединений и/или НФ, и/или с уменьшением полярности ПФ. Порядок элюирования аналогичен НФ-ВЭЖХ. Тем не менее, недостаток НФ-ВЭЖХ, заключающийся в плохой растворимости полярных соединений в ПФ, в значительной степени решен в ННЛС [37]. К другим преимуществам ННЛС можно отнести достаточно быстрое уравнивание ВЭЖХ колонки при применении градиентного элюирования по сравнению с НФ-ВЭЖХ. В режиме ННЛС используют ПФ с высоким содержанием органического компонента, что является благоприятным с точки зрения чувствительности определения соединений при помощи масс-спектрометрического

детектирования [38, 39]. Кроме того, органические растворители, используемые при очистке и концентрировании веществ: твердофазной экстракции (ТФЭ), жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ), являются сильными элюирующими растворителями в режиме ОФ-ВЭЖХ, но они обладают более слабой элюирующей силой по сравнению с подвижными фазами в режиме ННЛС и смешиваются с ними [40]. Таким образом, органические экстракты, полученные ТФЭ и ЖЖЭ, часто могут быть напрямую введены в колонку ННЛС без проблемы несовместимости с подвижной фазой и искажения формы хроматографического пика [41, 42]. Прямой ввод пробы не только упрощает процесс подготовки проб, но и сводит к минимуму потенциальные артефакты, загрязнения и потери аналитов, вызванных процессом испарения. Еще одним преимуществом режима ННЛС является возможность его применения в сверхбыстрой хроматографии. Вследствие высокого содержания органического компонента в подвижной фазе (больше 70 %) и уменьшения вязкости раствора, а также использования частиц малого размера в качестве сорбента значительно снижается гидравлическое сопротивление в колонке [43]. Таким образом, ННЛС колонки могут работать при высокой скорости потока для выполнения сверхбыстрых разделений [44].

Помимо режима ННЛС при использовании в качестве сорбционной системы полярных подвижных и неподвижных фаз может реализовываться так называемый режим ERLIC (хроматография гидрофильных взаимодействий и электростатического отталкивания) [45]. Этот режим разделения основан на электростатических взаимодействиях между сорбатами и НФ, в дополнение к гидрофильным взаимодействиям. В некоторых случаях ERLIC позволяет эффективно разделять вещества, которые трудно разделить с помощью ионной хроматографии (например, с близкими массами и зарядами).

Еще одним режимом является ANP (водная нормально-фазовая жидкостная хроматография) [45], который осуществляется за счет бинарного механизма, сочетающего эффекты, характерные для ОФ- и НФ- ВЭЖХ. В отличие от ННЛС в режиме ANP используют ПФ с большим содержанием воды. При высоких концентрациях воды, гидрофобные соединения сильно удерживаются, а гидрофильные – слабо [45]. Режим ANP позволяет работать в более широком диапазоне состава ПФ, чем в ННЛС. НФ в ANP должны обеспечивать удерживание гидрофобных и гидрофильных сорбатов.

Кучера и др. [46] сравнили три гидрофильные неподвижные фазы (немодифицированный диоксид циркония, диоксид циркония, модифицированный полибутадиеном и немодифицированный кремнезем) с использованием подвижных фаз с различным содержанием  $\text{CH}_3\text{CN}$ . На циркониевых сорбентах получены "U-образные" формы зависимостей удерживания от состава ПФ для карбоновых кислот (4-аминобензойной, 4-



гидроксibenзойной и 3,4-диаминобензойной кислоты), эти соединения сильно удерживались как при низком, так и при высоком содержании  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Авторы предположили, что, при низком содержании воды соединения удерживались за счет HILIC эффекта, в то время как, при низком содержании  $\text{CH}_3\text{CN}$  – в соответствии с ANP вариантом жидкостной хроматографии.

Перейра и др. [47] предложили использовать подвижные фазы, имеющие низкую долю  $\text{CH}_3\text{CN}$ , или даже полностью водную подвижную фазу, для разделения полярных соединений на колонках HILIC. Этот режим разделения называется водной жидкостной хроматографией (PALC). В этом режиме также могут реализоваться как гидрофобные, так и гидрофильные взаимодействия. Результаты [48, 49] показали, что уменьшение доли  $\text{CH}_3\text{CN}$  в подвижной фазе (менее 2,5 %) вызывает значительное увеличение асимметрии хроматографического пика анализируемого вещества. Тем не менее, когда доля  $\text{CH}_3\text{CN}$  в подвижной фазе близка к 15 %, эффективность разделения и асимметрия пика в варианте PALC были очень похожи на полученные в HILIC, где использовали 88 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Авторами была получена U-образная форма зависимости удерживания от состава ПФ. При высоком содержании ацетонитрила реализуется HILIC вариант, а при низком – PALC (рис. 5).

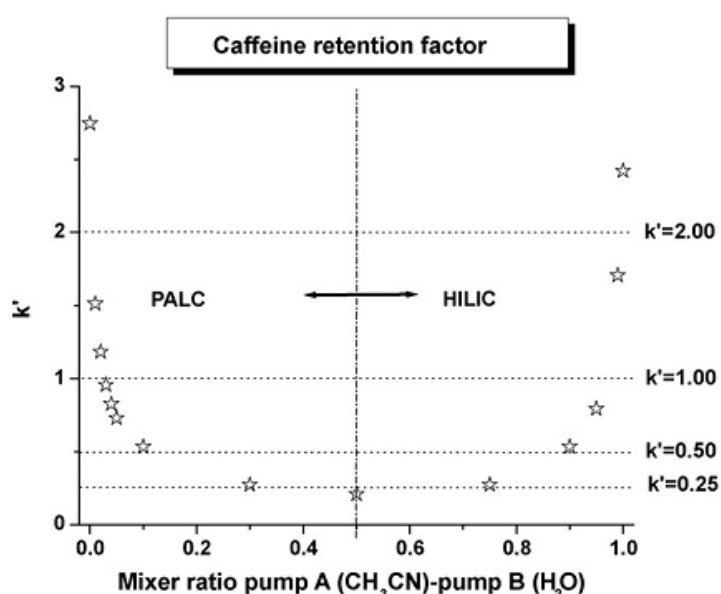


Рис. 5. Зависимость фактора удерживания кофеина от содержания ацетонитрила в ПФ,  $T=295\text{ K}$  [49].

PALC был предложен в качестве альтернативы HILIC для разделения некоторых полярных соединений. Режим PALC привлекателен, поскольку могут реализоваться специфические и неспецифические межмолекулярные взаимодействия, и имеет преимущество за счет использования более низких концентраций  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 1.3.1. Особенности механизма удерживания в режиме гидрофильной жидкостной хроматографии (HILIC)

Согласно исследованиям [36], механизм удерживания в HILIC заключается в распределении сорбата между (относительно гидрофобной) подвижной фазой и слоем ПФ, обогащенным водой и частично иммобилизованным на НФ. Это отличает данный вариант НФ-ВЭЖХ от других вариантов, связанных с адсорбцией непосредственно на НФ. Кроме того, механизм удерживания в HILIC, вероятно, является процессом "смешанного режима", что отражает наличие как гидрофобных, так и гидрофильных взаимодействий. Гидрофобные взаимодействия пренебрежимо малы при высоком содержании органического растворителя в ПФ. Гидрофильные взаимодействия пренебрежимо малы при низких содержаниях органического компонента в ПФ, для большинства гидрофильных сорбатов, за исключением органических оснований. Увеличение содержания органического растворителя в ПФ уменьшает удерживание за счет гидрофобных взаимодействий, но приводит к увеличению гидрофильных взаимодействий. Хроматографические пики оснований, как правило, характеризуются сильным размытием тыла хроматографических зон, что обычно объясняют присутствием электростатических взаимодействий «сорбат-сорбент».

Еще одно представление о механизме удерживания в HILIC дается в работах [50, 51]. Удерживание обусловлено распределением между ПФ и поверхностным обогащенным водой слоем на НФ, а также возможностью электростатических взаимодействий с НФ, образованием водородных связей, диполь-дипольными взаимодействиями и др. [45, 52, 53]. Чтобы понять механизм удерживания в HILIC, необходимо принимать во внимание полярность и степень ионизации сорбатов и поверхности НФ.

Каратапанис и др. [54] проанализировали адсорбцию некоторых водорастворимых витаминов в режиме HILIC и показали, что существует переход от распределительного механизма к адсорбционному, когда процентное содержание органического растворителя в подвижной фазе больше 80 %.

В некоторых работах исследуется связь между коэффициентами распределения ( $\log P$  или  $\log D$ ) и факторами удерживания модельных соединений [55]. Коэффициент распределения *n*-октанол/вода ( $\log P$ ) является соотношением равновесных концентраций вещества растворенного в двухфазной системе, состоящей из двух практически несмешивающихся растворителей [56]. Коэффициент распределения  $\log D$  рассчитывают, как правило, для ионизируемых веществ в зависимости от pH и ионной силы раствора [56]. Так в работе [57] анализировали корреляцию с коэффициентами распределения 76 соединений (анионные, катионные, нейтральные и цвиттерионные) на двух цвиттерионных стационарных фазах (ZIC-HILIC и Nucleodur HILIC). Были обнаружены близкие к линейным

зависимости между  $\log k$  и  $\log D$  при рН 6,2 подвижной фазы, состоящей из 80 % ацетонитрила и 20 % 100 мМ ацетата аммония. Однако, в данном случае были получены невысокие коэффициенты корреляции (0,70 и 0,87) для фаз ZIC-HILIC и Nucleodur HILIC, соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что распределительный механизм был только составной частью механизма удерживания и адсорбционное взаимодействие может реализоваться даже при общей концентрации солей 20 мМ, где электростатическое взаимодействие предположительно было сведено к минимуму.

Смешанный механизм адсорбции (реализация одновременно ОФ- и НФ-ВЭЖХ) является довольно распространенным явлением в гидрофильной жидкостной хроматографии [58]. Удерживание сорбатов осуществляется за счет неспецифических и специфических взаимодействий, которые зависят от полярности растворенного вещества, природы НФ и состава ПФ. Зависимости фактора удерживания от состава водно-органической подвижной фазы имеют "U-образную" форму [58]. Минимальное значение удерживания на этой зависимости соответствует, как правило, переходу от ОФ- к НФ-ВЭЖХ.

Для предсказания сорбционного поведения аналитов в различных режимах жидкостной хроматографии используют разные модели удерживания. В HILIC, процентное содержание воды в ПФ является основным фактором, влияющим на селективность разделения [53]. Первоначально модели удерживания, разработанные для других вариантов жидкостной хроматографии, были применены и в HILIC [51, 55]. Эмпирическим уравнением, установленным для разделения в ОФ-ВЭЖХ, является [2, 35]:

$$\log k = \log k_A - S\varphi \quad (18)$$

где  $k$  – фактор удерживания вещества,  $\varphi$  – объемная доля сильного растворителя в подвижной фазе (вода в HILIC) и  $k_A$  – фактор удерживания вещества в более слабом чистом растворителе ( $\text{CH}_3\text{CN}$  в HILIC).

Удерживание в НФ-ВЭЖХ основано на локализованной адсорбции и может быть удовлетворительно описано следующим уравнением [2, 35]:

$$\log k = \log k_B - n \log N_B \quad (19)$$

где  $k_B$  – фактор удерживания вещества в чистом сильном растворителе в качестве элюента;  $N_B$  – мольная доля сильного растворителя в подвижной фазе.

В большинстве случаев ни уравнение (21), ни уравнение (22) полностью не описывают механизм удерживания в HILIC. Лян и его коллеги для описания удерживания в режиме HILIC предложили использовать следующее уравнение [59]:

$$\ln k = a + b \ln \varphi + c\varphi \quad (20)$$

Эта модель удерживания учитывает одновременно и распределительный и адсорбционный механизмы удерживания. Сорбционное поведение нуклеозидов, водорастворимых витаминов и фенолов на различных стационарных фазах было проанализировано с помощью этой модели [59]. Тем не менее, универсальность модели, предложенной Лян и его коллегами, для описания механизма в режиме НПЛС не подтверждена и необходимы дальнейшие исследования в этой области.

### **1.3.2. Сорбенты, используемые в режиме НПЛС**

Согласно [60, 61, 62] наиболее часто в качестве НФ используют немодифицированный диоксид кремния, а также диоксид кремния, модифицированный химическими группами: цианогруппами, аминогруппами, амидными, диольными или цвиттер-ионными (ZIC-НПЛС).

Сорбенты, модифицированные амидными группами, используют для разделения основных соединений [63], в то время как сорбенты с аминогруппами - для кислотных аналитов [52]. Сорбенты, модифицированные цианопропильными, фторфенильными группами и циклодекстриновыми фрагментами, используются реже [62].

Недостатком сорбентов с аминогруппами (аминопропил, полиэтиленмин, пиридин, имидазол и триазола) является сильное взаимодействие кислотных соединений с этими функциональными группами (образуются основания Шиффа), что приводит к практически необратимой адсорбции [64, 65]. Цианопропильные группы на поверхности сорбентов не способны образовывать водородные связи, что часто приводит к слабой или недостаточной адсорбции полярных соединений. Сорбенты с диольными фрагментами имеют высокую полярность и способность образовывать водородные связи [65]. Сорбенты с амидными группами менее активны по отношению к кислотным соединениям, чем соответствующие аминогруппы; удерживание сорбатов на таких сорбентах не зависит от pH и необратимая адсорбция происходит редко. Устойчивость таких сорбентов и продолжительность работы ВЭЖХ-колонок гораздо больше, чем у немодифицированного кремнезема или модифицированного аминогруппами. Цвиттерионные сорбенты, как правило, содержат равное количество сильнокислотных и сильноосновных функциональных групп. Это обеспечивает одновременное разделение анионных и катионных соединений [66]. Цвиттерионные фазы особенно универсальны и находят применение в анализе кислотных, основных и цвиттерионных соединений (пептиды, фенолы, метаболиты и лекарственные вещества) [53].

### 1.3.3. Влияние различных физико-химических параметров на адсорбцию в режиме HILIC

В режиме HILIC обычно используют смешиваемые с водой полярные органические растворители, такие как ацетонитрил или метанол, при этом вода, как правило, выступает в качестве сильного элюирующего растворителя. Выбор органического растворителя в HILIC оказывает сильное влияние на величину и селективность удерживания. Элюирующая сила органических растворителей в режиме HILIC возрастает, как правило, в порядке увеличения полярности растворителя и способности участвовать в протонодонорных/протоноакцепторных взаимодействиях: метанол > этанол > 2-пропанол > тетрагидрофуран > ацетонитрил [67]. Ацетонитрил предпочтителен в качестве органического компонента, так как подвижные фазы, содержащие другие растворители часто не обеспечивают достаточного удерживания веществ и приводят к несимметричным формам хроматографических пиков [37]. Полярные протонные растворители, такие как метанол, этанол или изопропанол могут выступать в качестве доноров или акцепторов водородной связи, и могут конкурировать с молекулами воды за активные полярные центры на поверхности сорбента.

Каратапанис и др. [54] изучали влияние нескольких органических растворителей на удерживание и эффективность разделения шести гидрофильных витаминов группы В на диольном HILIC сорбенте. ТГФ обеспечивает удерживание аналогичное  $\text{CH}_3\text{CN}$  и лучшую селективность разделения, чем 2-пропанол и метанол. Тем не менее, эффективность колонки при использовании ТГФ в качестве органического компонента ПФ значительно хуже, чем при использовании  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Селективность и удерживание в HILIC, в основном, зависит от природы и доли органического растворителя, природы и концентрации буфера и значения pH ПФ. Как правило, адсорбция возрастает с увеличением доли органического растворителя в ПФ [68]. Наличие буферов или кислот в подвижной фазе может вызвать значительное влияние на разделение в HILIC, вмешиваясь в процессы распределения и поверхностной адсорбции, а также возможно изменение формы хроматографического пика сорбата. Формиат аммония или ацетат аммония используют, как правило, для управления электростатическими взаимодействиями между ионизированными сорбатами и неподвижной фазой и подавления присутствия ионизированной и неионизированной форм для слабых кислот и оснований [52, 53]. Увеличение концентрации соли имеет общий эффект уменьшения электростатического взаимодействия ионизированных сорбатов на ионизированных или цвиттерионных сорбентах. Степень ионизации сорбата претерпевает изменения в зависимости от pH ПФ [69, 70]. Ионизированный анализ является более гидрофильным, чем его нейтральная форма, что

приводит к увеличению адсорбции ионизированных веществ на колонках НІІС [53]. Кроме того, полярные группы поверхности сорбента также могут быть ионизированными, в зависимости от величины рКа этих групп. Таким образом, электростатическое взаимодействие может быть увеличено или уменьшено, что существенно влияет на процесс адсорбции некоторых соединений.

Влияние температуры колонки в режиме НІІС часто незначительно и, как правило, меньше, чем в ОФ-ВЭЖХ [53, 68]. Тем не менее, в некоторых случаях температура может существенно влиять не только на время удерживания и ширину хроматографического пика, но и на селективность и порядок элюирования, в зависимости от природы сорбата и сорбента. В некоторых случаях, когда удерживание, в основном, осуществляется за счет электростатического притяжения между ионизированными сорбатами и ионизированными поверхностными группами сорбента, наблюдается увеличение времени удерживания при повышении температуры колонки [53].

#### **1.3.4. Ацетонитрил в качестве компонента подвижной фазы в режиме НІІС**

Наиболее часто используемым органическим растворителем в режиме НІІС является ацетонитрил. Ацетонитрил относится к растворителям с высокой диэлектрической проницаемостью, не способным образовывать водородные связи. По классификации растворителей Н.А. Измайлова [71, С. 31-49], которая основана на характере влияния последних на диссоциацию электролитов, в частности, по дифференцирующему действию растворителей, ацетонитрил относят к апротонным растворителям. По величине дифференцирующего действия растворителя по отношению к одной реакционной серии электролитов растворители можно расположить в следующий ряд, общий как для *m*- и *p*-производных бензойной кислоты, так и производных фенола [72]:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{NCHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 \gg \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$ . При этом при введении в неводный растворитель воды его дифференцирующее действие падает. Ацетонитрил является очень слабым основанием и исключительно слабой кислотой [73]. Поэтому ацетонитрил обладает очень сильным дифференцирующим действием как по отношению к кислотам, так и к основаниям. Молекулы ацетонитрила характеризуются более высоким дипольным моментом (3,4 D), чем молекулы протонных растворителей (1,86 D для воды). Поэтому можно ожидать сильные ион-дипольные взаимодействия полярного растворенного вещества и диполярного апротонного растворителя. Кроме того анионы не могут быть стабилизированы с помощью водородных связей в среде ацетонитрила и, следовательно, подвергаются гомо- и гетероконъюгации. Принимая во внимание высокую полярность молекул ацетонитрила,

можно ожидать сильные ион-дипольные взаимодействия катионов с дипольными молекулами  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

В работе [74] методом УФ-спектрофотометрического и потенциометрического титрования определены величины  $pK_a$  трех основных типов фенольных структурных фрагментов диоксанлигнина ели в смесях воды с ацетонитрилом в диапазоне содержаний органического растворителя от 0 до 90 %. Установлено, что увеличение концентрации апротонного растворителя приводит к резкому возрастанию величин  $pK_a$  фенольных гидроксильных групп всех структурных фрагментов макромолекулы лигнина – константы кислотности в 90 % растворе ацетонитрила на несколько порядков ниже, чем в водном растворе. Таким образом, подтверждается сильное дифференцирующее действие ацетонитрила по отношению к исследуемым соединениям.

#### **1.4. Ультрадисперсный алмаз. Детонационный наноалмаз.**

Ультрадисперсный алмаз (УДА) представляет собой частицы, имеющие размеры до 8 нм (средний размер 4.2 нм). Ультрадисперсные алмазы обладают высокой механической, термической и гидролитической устойчивостью. Данные материалы не набухают в органических растворителях, а их поверхность можно химически модифицировать путем прививки различных функциональных групп. Благодаря высокой механической прочности наноалмазы применяют как абразивный материал. Также частицы УДА используют как добавку для создания прочных композиционных материалов и в составе смазочных масел. Другие области применения наноалмазов основаны на их поверхностных свойствах. Так, в последние годы все большее внимание привлекают различные адсорбенты на основе алмазоподобных материалов вследствие их уникальных физико-химических свойств [75]. Кроме того, полярная поверхность ультрадисперсного алмаза делает возможным использование его в качестве сорбента в режиме жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий (HILIC).

В литературе представлены работы, посвященные синтезу УДА с заданными свойствами и исследованию возможности применения их в качестве сорбентов [76, 77, 78, 79], носителей катализаторов [80, 81] и лекарственных препаратов [82, Р. 261-271; 83, Р. 79-116].

Свойства УДА существенным образом зависят от метода получения [84]. Превращения модификаций углерода возможны лишь при особых условиях вследствие высокой энергии активации. Переход графита в алмаз из-за незначительного уменьшения объема требует высокого давления ( $6 \cdot 10^9$ - $10 \cdot 10^{10}$  Па). Повышение температуры неблагоприятно для смещения равновесия, но оно необходимо для достижения приемлемой

скорости процесса (приблизительно 2000 °С) [85, С. 422-426]. Так, одним из методов производства синтетического алмаза является фазовое превращение графита в алмаз при температуре 2150 °С и давлении около 7.7 ГПа в присутствии катализаторов, так называемый метод НРНТ (high pressure high temperature) [86]. Другими методами получения синтетических алмазов являются детонационный синтез из взрывчатых веществ (ультрадисперсные алмазы) и химическое осаждение из паровой (газовой) фазы, CVD (chemical vapor deposition) [87]. Метод детонационного синтеза был изобретен в Советском Союзе. При взрыве смеси 2,4,6-тринитротолуола и гексогена [88, 89] в среде с дефицитом кислорода в эпицентре взрыва создается температура свыше 3000 °С, а давление – более 200 тыс. атмосфер. При этом для сохранения получаемого УДА, т.е. создания условий, предотвращающих и окисление, и графитизацию полученного УДА, проводят охлаждение продуктов детонации с использованием воды (так называемый «мокрый синтез») или инертных газов («сухой синтез») [90]. В данных условиях алмаз становится термодинамически более устойчивой формой углерода [91]. Образовавшийся при разложении органических веществ углерод превращается в сверхтонкий порошок. Полученный продукт – шихта – представляет собой смесь алмазных частиц диаметром 4-5 нм с графитовым углеродом (25-85 масс. %) и негорючими примесями (металлы и оксиды, 1-8 масс. %). Шихта содержит до 75 % УДА. Выход углерода - 4-10 % от массы взрывчатого вещества, диаметр основной совокупности частиц 2-20 нм, плотность 3000-3100 кг/м<sup>3</sup>. Параметр кристаллической решетки  $a=0.356$  нм. Параметры кристаллической решетки получаемого алмазного порошка совпадают с характеристиками для природных алмазов [82]. Время реакции составляет всего 100–500 наносекунд – за такой малый промежуток крупные кристаллы алмаза не успевают сформироваться, поэтому большинство кристаллов представляют собой наночастицы [92]. Удаление графита в полученной смеси осуществляют путем его окисления при 250 °С смесью концентрированных азотной и серной кислот. Чистота получаемых наноалмазов достигает 99,5 %. Полученный детонационный наноалмаз представляет собой черно-серый очень мелкий порошок. Средний размер кристаллитов детонационных наноалмазов (ДНА) составляет 4,2 нм, однако суспензии, приготовленные из промышленных порошков ДНА, содержат существенно более крупные агломераты размером более 100 нм. Трудность деагрегации ДНА в растворителях является основным ограничением их широкого применения в различных областях [93]. Так, например, получения устойчивых водных суспензий с размерами частиц менее 10 нм удалось добиться только в последние годы [94, 95, 96]. Более того, именно успехи в деагрегации ДНА позволяют надеяться на успешное решение проблемы удаления примесей металлов из ДНА.



Методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) наноалмаз осаждается на твердой поверхности (подложке, в качестве которой обычно используют кремний) в результате химических реакций, протекающих с газообразными веществами. Как правило, химической реакцией является разложение углеводородов (метана и ацетилена) или более сложных органических соединений (камфора) при нагревании до 600–800 °С. При химическом осаждении на поверхности подложки получают тонкие алмазные пленки различной толщины [87, 93].

В работах [93, 97, 98, 99] исследуются структурные характеристики наноалмазов, полученных методом импульсной лазерной абляции специально приготовленной углеродной мишени. Механизм образования алмазной фазы аналогичен механизму детонационного синтеза наноалмазов. Авторами показано, что получаемые этим методом частицы представляют собой алмазные наночастицы, покрытые поверхностным покровом, состоящим, главным образом, из кислородсодержащих групп. Известно, что наличие такого покрова определяет основные физико-химические свойства детонационных наноалмазов [93, 100, 101, 102].

В настоящее время промышленным способом получения наноалмазов является детонационный синтез.

#### **1.4.1. Синтез пористого микродисперсного детонационного наноалмаза методом спекания**

Средний диаметр частиц ультрадисперсных алмазов, полученных детонационным синтезом, составляет от 2 до 8 нм, что делает невозможным непосредственное использование их в качестве сорбента для ВЭЖХ. Однако, для этих целей пригодны поликристаллические пористые частицы, полученные методом спекания наноалмазов.

Способ получения пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН) можно разбить на 4 этапа [103]:

1. Динамический синтез детонационных наноалмазов путем подрыва взрывчатых веществ в кислороддефицитных условиях;
2. Последующая очистка (промывание кислотами и щелочами) и выделение наноалмазной фракции из детонационной массы;
3. Спекание наноалмазов в более крупные поликристаллические агрегаты размером 25-35 мкм;
4. Дробление и фракционирование по размеру.

В работе [104] подробно описана методика получения ПМДН. Спекание проводят в течение 3 мин при 4,5 - 7 ГПа при 1400 °С. При этом происходит снижение содержания  $sp^2$

углерода в образце алмаза, увеличение среднего размера алмазных зерен и заметное расширение распределения частиц по размерам. Получаемые частицы ПМДН имеют пористую структуру и удельную поверхность около  $135 \text{ м}^2/\text{г}$ . Полученный материал может быть использован в качестве мелкого абразивного порошка, в качестве неподвижной фазы в хроматографии или в качестве биосовместимой мембраны (фильтра) для био-медицинского применения.

Структуру и химию поверхности УДА и ПМДН изучают с использованием различных методов: рентгеновской дифрактометрии, атомной спектроскопии (РФС, РФЭС, АЭС, ААС), электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, масс-спектроскопии, Рамановской спектроскопии, флуориметрии, ЯМР, ЭПР, температурно-программируемой десорбции и др. Следует отметить, что относительно мало работ посвящено изучению химических и физико-химических свойств поверхности ПМДН.

#### **1.4.2. Элементный состав, примеси ультрадисперсного алмаза**

Вследствие особенностей проведения детонационного синтеза частицы УДА имеют специфический набор примесей. Кроме фазы алмаза, вместе с неалмазным углеродом они содержат неуглеродные примеси в виде оксидов и карбидов железа и других металлов, а также могут содержать значительные количества химически связанных кислорода, водорода и азота. В основном последние элементы входят в состав молекул и радикалов, находящихся в форме функциональных поверхностных групп на доступной поверхности наноалмаза или оставшихся в «захлопнутых» порах. Вследствие этого их удаление представляет значительные трудности [105]. Порошок УДА можно рассматривать как некий композиционный материал, состоящий из разных форм углерода (80-89 %), азота (2-3 %), водорода (0,5-1 %), кислорода (до 10 %) и несгораемого остатка (0,5–8,0 %) [103]. Углерод представляет собой смесь собственно УДА (90-97 %) и неалмазного углерода (3-10 %). В детонационных наноалмазах доля примесей выше, чем в прочих синтетических алмазах (в алмазах синтетического синтеза содержится не менее 96 % углерода) и, следовательно, влияние примесей на физико-химические свойства УДА должно быть выражено в большей степени, чем в других алмазах.

Определение примесей на поверхности УДА проводили с применением энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии [106], рентгеноспектральным микроанализом [107], ИСП-МС [108, 109]. Исследования, направленные на изучение элементного состава ультрадисперсных алмазов, показали, что на поверхности УДА довольно часто присутствуют металлические примеси Fe, Cr, Ni, Al, Na, K, Ca, Ti, Pb и др., неметаллические примеси Si, B, Cl, S [106, 110, 111, 112].

Условно все примеси, присутствующие в УДА, можно разделить на следующие группы [103, 105, 110, 113, 112]:

1. примеси, включенные в кристаллическую решетку алмазного ядра (атомы N, B, иногда металлов);
2. химически связанные с поверхностным слоем алмазного ядра, способные к гидролизу и ионизации (как правило, это разнообразные функциональные группы типа COO, COOH, OH, NH и т.п.);
3. нерастворимые в воде (механические загрязнения, недиссоциирующие солевые и оксидные формы поверхностных примесей);
4. водорастворимые ионизованные (свободные электролиты).

Примеси первой группы практически невозможно удалить химическими способами [105].

Поверхностные функциональные группы (2 группа) типа  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$  можно рассматривать как ионогенные, а сам УДА – как ионообменник [112].

Нерастворимые в воде примеси (3 группа) представляют собой как отдельные микрочастицы металлов, оксидов, карбидов, солей (сульфаты, силикаты, карбонаты), так и поверхностные солевые и металлоксидные соединения, не способные к диссоциации. Для их удаления, т.е. перевода в растворимую форму, УДА обрабатывают кислотами. В [103] отмечается, что удаление примесей металлов представляет собой одну из наиболее трудоемких и технически сложных стадий в производстве УДА.

Примеси 4 группы формируются на стадии химической очистки УДА кислотами [114]. Водорастворимые ионизованные примеси могут быть удалены с поверхности УДА промывкой водой.

Таким образом, УДА не является чисто углеродным материалом и представляет собой особый тип алмазного материала, свойства которого в наибольшей степени определяются химическим состоянием его поверхности [115]. Кроме того, на поверхности детонационного наноалмаза наряду с неполярными участками имеется и большое количество функциональных групп [105], что делает его весьма интересным материалом для применения в качестве адсорбента.

### **1.4.3. Химия поверхности ультрадисперсного алмаза**

Частицы наноалмаза имеют сложное строение [116, 117]. В настоящее время наиболее признана следующая модель строения частицы УДА [103, 118, 119]:

- a. алмазное ядро размером 4–6 нм, в котором находится от 70 до 90 % атомов углерода;

- b. переходную углеродную оболочку (промежуточный слой) вокруг ядра из рентгеноаморфных структур углерода толщиной 0.4–1.0 нм, в которую может входить от 10 до 30 % атомов углерода;
- c. поверхностный слой, в котором кроме атомов углерода находятся и другие гетероатомы (O, H), образующие ряд функциональных групп; атомы азота достаточно равномерно распределены по всем слоям.

Скорость образования наноалмаза очень велика, и стабилизация частиц происходит за счет образования одной или двух связей поверхностных атомов с другими элементами - водородом, азотом, кислородом. Поэтому относительное содержание функциональных групп на поверхности наноалмаза высоко, и природа поверхностных групп будет определять химическое состояние поверхности наноалмаза, а, следовательно, и многие его свойства. На рис. 6 представлена упрощенная модель поверхности УДА с различными функциональными группами. На поверхности УДА могут содержаться углеводородные, кислородсодержащие, азотсодержащие (аминные, амидные, циано- и нитрогруппы), сульфоновые и др. группы [120].

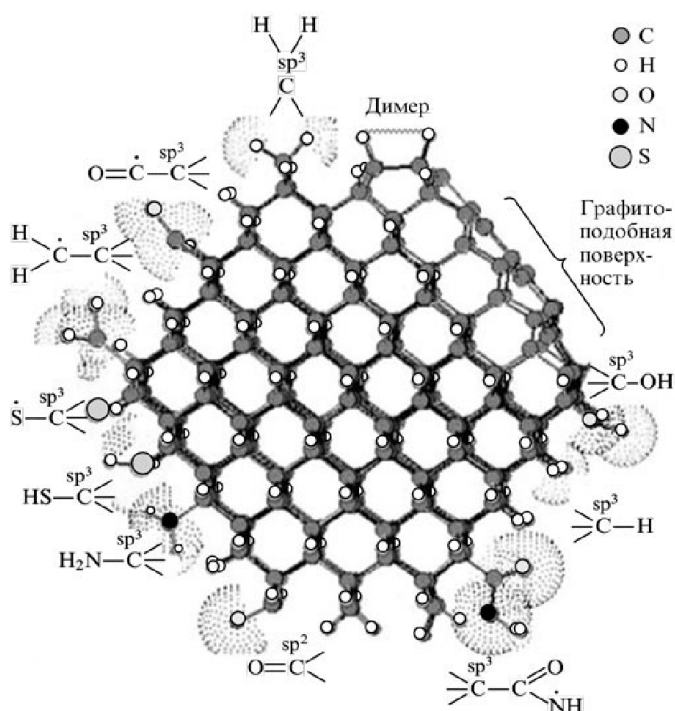


Рис. 6. Схематическое изображение поверхности УДА с различными функциональными группами [121].

Для изучения химии поверхности наноалмазов помимо ИК-спектроскопии [122, 123], часто используют КР-спектроскопию [106], температурно-программируемую десорбцию [111], термогравиметрический анализ [106, 124].

Многие исследователи полагают, что в результате окислительной обработки на поверхности наноалмазов образуются кислородсодержащие группы: гидроксильные (ОН), карбоксильные (COOH), карбонильные (альдегидные и кетонные), сложноэфирные, лактонные, эфирные (–C–O–C–), ангидридные (–C(O)–O–(O)C–) [125, 126]. В табл. 1 приведены основные характеристические частоты функциональных групп в ИК-спектрах детонационных наноалмазов.

Таблица. 1. Колебания основных поверхностных групп, обнаруженных в наноалмазах.

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	Вид колебаний	Ссылка
3200-3600	свободные гидроксильные группы, связанные гидроксильные группы и адсорбированная вода	[125, 126, 127]
2800-3000	C-H связь в группах CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	[125, 127, 128]
1700-1865	C=O в альдегидных, кетонных, карбоксильных группах	[125, 126, 127, 128]
1100-1370	C-O-C в эфирах, лактонных, эпоксидных группах	[125, 126, 127, 128]

С использованием методов потенциометрического и хроматографического титрования оценивают количество функциональных (кислотных или основных) групп на поверхности ультрадисперсного алмаза [129]. Методом титрования по Бозму с использованием растворов NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaHCO<sub>3</sub> определяют количество функциональных групп различной кислотности [123].

#### 1.4.4. Применение сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза

На данный момент в литературе существует ограниченное число работ, где в качестве сорбента выступают УДА и материалы на его основе. Имеются работы, посвященные исследованию адсорбционных свойств УДА методом газовой хроматографии [130] и ВЭЖХ [76, 77, 78, 131]. Также имеются работы, посвященные модифицированию поверхности наноалмаза [132, 133], в том числе и наночастицами металлов, и изучению сорбционных свойств модифицированных материалов [79].

В работе [75] пористый микродисперсный детонационный наноалмаз применяли в качестве сорбента в режиме НФ-ВЭЖХ, где в качестве подвижной фазы использовали смеси *n*-гексан/*i*-пропанол (95:5 по объему). Удалось разделить 8 алкилбензолов и 10 алкилфталатов. Авторами [134] было показано, что удерживание алкилбензолов на ПМДН значительно сильнее, чем на оксиде алюминия и силикагеле. Удерживание полярных ароматических сорбатов на спеченных наноалмазах, в особенности бензойной кислоты, было настолько сильно, что элюировать ее не удалось. Этот факт позволил предположить, что

основной вклад в удерживание полярных органических молекул вносит образование водородных связей между функциональными группами сорбатов и сорбента.

Исследование адсорбции производных фенола и бензойной кислоты на ПМДН в режиме НІІС [76, 135] при градиентном элюировании показало, что увеличение содержания ацетонитрила ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) и метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) в водно-органических подвижных фазах ( $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ ) приводит к изменению механизма удерживания на нормально-фазовый из-за увеличения специфических взаимодействий молекул производных фенола и бензойной кислоты с поверхностью сорбента. Также было выяснено, что удерживание сорбатов обратно пропорционально их кислотности (рис. 7) [135].

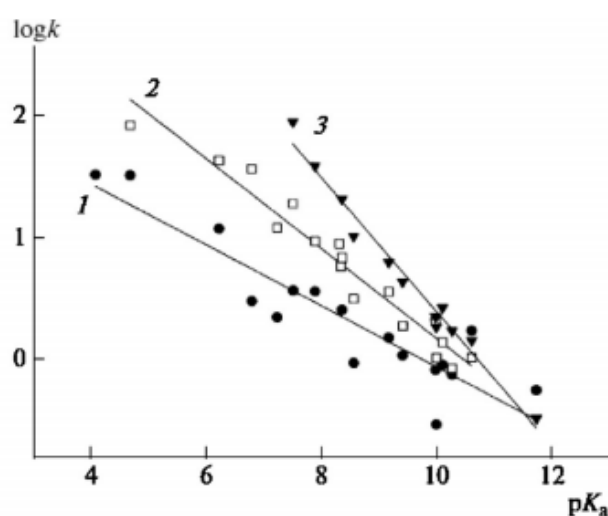


Рис. 7. Зависимости логарифма фактора удерживания от  $\text{pK}_a$  фенолов, полученные на колонке с ПМДН (2,3), колонке с пористым графитом (1). ПФ –  $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$  (10:90),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2) [135].

Наличие протондонорных, в частности карбоксильных, групп на поверхности УДА обеспечивает также возможность проявления и ионообменных свойств сорбентов на его основе. Ионообменные свойства сорбента на основе синтетического ультрадисперсного алмаза были изучены в работах [136, 137]. Наблюдалась ионообменная селективность аналогичная карбоксильным катионообменным сорбентам. Однако, УДА может выступать не только в качестве катионообменника, но и проявлять анионообменные свойства [138]. В работах [134, 139] изучены ионообменные свойства спеченных наноалмазов и показано, что детонационные наноалмазы проявляют полиамфолитные свойства. Так, в работе [139] было установлено, что на поверхности спеченных наноалмазов способны адсорбироваться как катионы, так и анионы. Причем анионы могут в значительной мере способствовать адсорбции катионов переходных металлов. Авторами показано, что адсорбции таких

анионов, как  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$  способствуют не только электростатические взаимодействия, но и комплексообразование с гидроксильными группами и примесями металлов на поверхности УДА.

В работе [134] изучались закономерности сорбции катионов щелочно-земельных и переходных металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) на микродисперсном детонационном наноалмазе с использованием водных растворов  $\text{HNO}_3$  в качестве элюента. Авторами установлено, что обменная емкость сорбента по отношению к ионам тяжелых металлов ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) существенно зависит от способа его очистки или химического модифицирования, т. е. от гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности сорбента, а также от концентрации катионов в растворе [134].

Следует также отметить, что благодаря высокой теплопроводности ( $900\text{-}2300 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и низкого линейного коэффициента теплового расширения (порядка  $5 \cdot 10^{-8} \text{ К}^{-1}$ ) [75], механической и высокой термической стабильности (до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) сорбенты на основе УДА могут использоваться в ВЭЖХ при высоких температурах. В жидкостной хроматографии увеличение температуры колонки снижает вязкость подвижной фазы и обеспечивает более быструю диффузию и кинетику процессов сорбции-десорбции, которые в свою очередь позволяют проводить разделение при высоких скоростях потока, что ведет к уменьшению времени разделения и вместе с тем повышает его эффективность. Нестеренко и др. продемонстрировали увеличение числа теоретических тарелок (эффективность) в 14 раз при увеличении температуры колонки с  $35$  до  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  [75].

Сорбционные свойства наноалмаза в суспензиях зависят от наличия заряда на поверхности агрегатов [113]. Возникновение последнего обусловлено присутствием на поверхности УДА кислородсодержащих групп, обладающих кислотными свойствами. Знак и величина заряда зависят от концентрации и константы диссоциации этих групп, pH раствора и концентрации фонового электролита.

Таким образом, материалы на основе УДА представляют значительный интерес для использования в качестве сорбентов и носителей для синтеза новых селективных сорбентов.

## **1.5. Витамины. Сорбционное концентрирование витаминов**

### **1.5.1. Физико-химические свойства витаминов. Методы определения витаминов**

Витамины – незаменимые для жизни органические вещества разнообразной структуры, являющиеся биологическими катализаторами химических реакций или реагентами фотохимических процессов, протекающих в живой клетке, и участвующие в обмене веществ преимущественно в соединении со специфическими белками в составе ферментных систем [140, С. 5-6]. Изначально витамины обозначались буквами латинского

алфавита в зависимости от их биологической роли. Затем к буквенным обозначениям стали добавлять цифровые, так как выделяли новые индивидуальные вещества аналогичного, близкого или нового биологического характера.

Кроме буквенной классификации витаминов применяется физическая классификация, разделяющая их на две большие группы по признаку растворимости: водорастворимые и жирорастворимые [140, С. 6-10]. Однако физическая классификация не является отображением сложного химического строения органических соединений, входящих в группу витаминов. Кроме того растворимость в воде или неполярных растворителях каждого витамина может быть изменена путем введения в молекулу витамина соответствующих липофильных или липофобных групп, которые не изменяют уровень его биологической активности.

Поэтому следует учитывать химическую структуру тех или иных витаминов. Они являются производными ненасыщенных  $\gamma$ -лактонов,  $\beta$ -аминокислот, амидов, кислот, циклогексана, нафтохинона, пиримидина, нафтохинона и других циклических кислот. Таким образом, витамины относятся к различным классам химических соединений, что само по себе затрудняет возможность использования единого метода их количественного определения и концентрирования.

При качественном и количественном определении витаминов также необходимо учитывать их склонность к окислению и изомеризации под воздействием высокой температуры, света, кислорода воздуха, влаги и других факторов [140, С. 5-6].

Все известные аналитические методы качественного и количественного определения витаминов основаны либо на определении специфических биологических свойств этих веществ (биологические, микробиологические, ферментативные), либо на использовании их физико-химических характеристик (флуоресцентные, хроматографические и спектрофотометрические методы), либо на способности некоторых витаминов вступать в реакции с некоторыми реагентами с образованием окрашенных соединений (колориметрические методы) [141, 142].

Рассмотрим используемые методы качественного и количественного определения витаминов, согласно ГОСТ (табл. 2). Определение жирорастворимых витаминов, в основном, проводят с использованием метода ВЭЖХ. Методы определения водорастворимых витаминов основаны на способности витаминов к флуоресценции, изменении окраски и др. Методом ВЭЖХ рекомендовано определять витамины В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и В<sub>5</sub> по ГОСТ Р 50479-93 [146]. Однако эта методика позволяет определить смесь только трех витаминов - В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и В<sub>5</sub>, а использование дорогостоящего ион-парного реагента



октилсульфоната натрия снижает ресурс колонки и не позволяет работать в градиентном режиме, кроме того, данная методика не применима к премиксам на минеральной основе.

Для анализа витаминов применяются различные АОАС (стандарты АОАС International (Association of Analytical Communities, Ассоциация аналитических сообществ)) и CEN (Европейский комитет по стандартизации) процедуры анализа водо- и жирорастворимых витаминов в продуктах питания. Однако, многие из них устарели и также основываются на колориметрических или флуориметрических процедурах [21].

Таблица 2. Методы определения водо- и жирорастворимых витаминов, рекомендованных ГОСТ

Витамин	Метод определения	Ссылка
Витамин С	метод визуального и потенциометрического титрования раствором 2,6-ди-хлорфенолиндофенолята натрия	[143]
Витамин С	вольтамперометрический метод	[144]
Витамины В <sub>1</sub> и В <sub>2</sub>	флуориметрический метод	[145],[146]
Витамин РР	фотометрический метод	[147]
Витамины В <sub>1</sub> , В <sub>2</sub> и В <sub>5</sub>	метод ВЭЖХ	[146]
Холинхлорид и Витамин В <sub>5</sub>	колориметрический метод	[146]
Витамин А	метод ВЭЖХ с фотометрическим или флуориметрическим детектированием	[148]
Витамин Е в виде α-, β-, γ-токоферолов	метод ВЭЖХ	[149]
Витамин D <sub>3</sub>	метод ВЭЖХ	[150]

Существующие методы выделения, концентрирования и определения витаминов трудоемки и длительны. Это, как правило, обусловлено следующими причинами [141]:

1. Многие из витаминов находятся в природе в связанном состоянии в виде комплексов с белками или пептидами, а также в виде фосфорных эфиров. Для количественного определения необходимо разрушить эти комплексы и выделить витамины в свободном виде, доступном для физико-химического или микробиологического определения. Для этой цели обычно проводят кислотный, щелочной или ферментативный гидролиз.
2. Многие витамины являются неустойчивыми соединениями, подвергаются окислению, изомеризации под воздействием высокой температуры, кислорода воздуха, света и других факторов. Следует соблюдать меры предосторожности: максимально сокращать время на пробоподготовку, использовать антиоксиданты и др.

3. Витамины принадлежат к различным классам органических соединений. Поэтому для них не могут существовать общие групповые реакции для методов определения.
4. В пищевых продуктах, как правило, приходится иметь дело с группой соединений, имеющих большое химическое сходство и одновременно различающихся по биологической активности. Это затрудняет качественный и количественный анализ каждого соединения из такой группы. Например, группа витамина Е включает 8 токоферолов, сходных по химическим свойствам, но отличающихся по биологическому действию.
5. Анализ затрудняет присутствие в исследуемом образце сопутствующих веществ, количество которых может во много раз превышать содержание определяемого витамина.

Поэтому для устранения возможных погрешностей при определении витаминов в пищевых продуктах обычно проводят тщательную очистку экстрактов от сопутствующих соединений и концентрирование витамина. Для этого используют различные приемы: осаждение мешающих анализу веществ, методы адсорбционной, ионообменной или распределительной хроматографии, избирательную экстракцию определяемого компонента и др. Для защиты от деградации из-за света, окисляющих реагентов, рН среды и др. используют антиоксиданты. Как правило, витамины в пищевых продуктах, препаратах БАД содержатся в связанном состоянии, поэтому необходимо проводить экстракцию с последующим ферментативным [151, 152, 153], щелочным или кислотным гидролизом [154, 155]. Зачастую не удается полностью извлечь витамины [156].

В соответствии с природой матрицы образца проводят прямой отжим либо экстракцию (жидкость-жидкостная экстракция, твердофазная экстракция, сверхкритическая флюидная экстракция и т.д.) [157, 158, 159]. При этом для предотвращения разложения витаминов в раствор предварительно добавляют аскорбиновую кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA) или бутилгидрокситолуол (БНТ) [160].

Для более простых матриц используют прямой отжим. Для экстракции витаминов из обогащенных ими продуктов питания (детское питание или напитки) используют простое осаждение белков хлорной кислотой [161] или трихлоруксусной кислотой [162] с последующим центрифугированием или фильтрацией. Однако такой подход является недостаточным для комплексных пищевых продуктов, таких как крупы или корма для домашних животных.

Жидкость-жидкостная экстракция (LLE) довольно часто используется на сегодняшний день для извлечения жирорастворимых витаминов из комплексных матриц

несмотря на ряд существенных недостатков, в том числе использование токсичных растворителей, длительность процедур, сложность автоматизации и необходимости удаления растворителя [160]. Жидкость-жидкостную экстракцию жирорастворимых витаминов А, D<sub>3</sub> и Е осуществляют, как правило, одним из обычных растворителей для жирорастворимых соединений (например, *n*-гексан, петролейный эфир или циклогексан) [160] или смесей неполярного растворителя и этилацетата, метанола, изопропанола [163, 160]. В некоторых случаях возникает необходимость повторения цикла экстракции два или три раза для достижения количественного извлечения витаминов.

Для извлечения и концентрирования витаминов группы В применяют полярные и неполярные органические растворители [164, 165, 166, 167, 168, 169]. Однако, эти экстрагенты также характеризуются летучестью и высокой токсичностью, что затрудняет их широкое практическое применение.

Одновременное определение водо- и жирорастворимых витаминов в поливитаминных препаратах предложено в работе [170]. Проводят экстракцию раствором перхлората лития в воде (0,4 моль/л, рН 2,4), при этом процедуру экстракции проводят в темноте. Далее концентрацию витаминов определяют хроматографически на 6 длинах волн (210, 220, 250, 260, 280, 300 нм) в градиентном режиме: элюент А - 0,4 М перхлорат лития (LiClO<sub>4</sub> рН 2,4); элюент Б – ацетонитрил. Однако предлагаемая методика длительна и сложна по технологии, не применима к премиксам на минеральной основе.

Альтернативным методом очистки и концентрирования является метод твердофазной экстракции (ТФЭ, SPE) [157], который является достаточно эффективным методом для одновременного извлечения, очистки и концентрирования водо- и жирорастворимых витаминов. Этот метод приобрел большую популярность в последние годы.

### **1.5.2. Метод ТФЭ. Общие положения**

Метод твердофазной экстракции является сорбционным процессом и основан на различиях в константах распределения целевого и сопутствующих компонентов между подвижной и неподвижной фазами. Экстракция осуществляется в специальной колонке (картридже, патроне) для ТФЭ [171, 172].

Метод твердофазной экстракции является удобным, недорогим и быстрым способом очистки и концентрирования различных веществ из сложных матриц. Данный метод не требует применения больших объемов органических растворителей, необходимых для типичной пробоподготовки с помощью жидкость-жидкостной экстракции [173]. Через твердофазный патрон можно пропустить большой объем образца и элюировать целевой компонент небольшим количеством элюирующего растворителя. В результате из

анализируемого образца удаляются механические примеси, слабосорбирующиеся и необратимо сорбирующиеся вещества. Получают фракцию небольшого объема, содержащую помимо целевых компонентов лишь фоновые компоненты, имеющие близкую хроматографическую подвижность [174]. Метод ТФЭ является аналогом колоночной хроматографии и основан на различиях в энергии межмолекулярных взаимодействий извлекаемого компонента и сопутствующих веществ с сорбентом. Твердофазный патрон обычно представляет собой корпус из инертной полипропиленовой, полиэтиленовой или фторопластовой оболочки, внутри которого находится сорбент, упакованный между двумя пористыми фильтрами (рис. 8). Исходя из свойств определяемых компонентов, их количества и концентрации, а также свойств раствора матрицы для ТФЭ можно использовать один или несколько последовательно соединенных твердофазных патрона с одинаковыми или различными сорбентами. Метод ТФЭ характеризуется возможностью варьирования природы и силы взаимодействия целевого компонента и сорбента, что способствует повышению селективности извлечения.

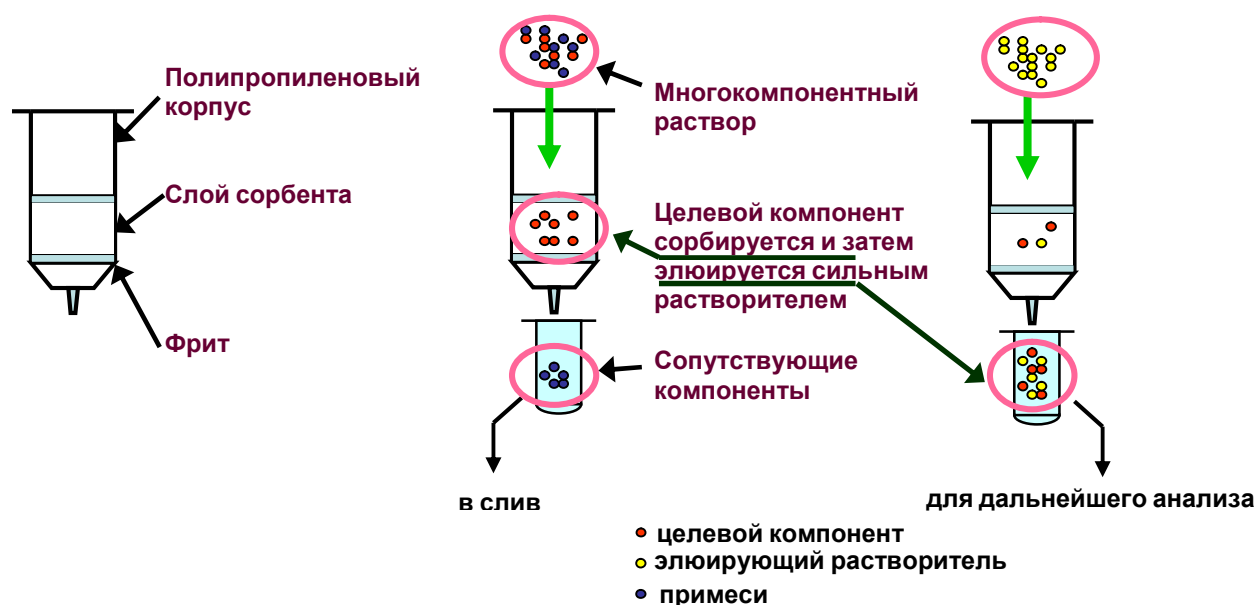


Рис. 8. Схематичное изображение колонки (картриджа) для ТФЭ и процесса проведения удерживающей ТФЭ

В основном, используется два способа проведения процесса ТФЭ [175, 176]:

- удерживающий вариант, когда целевые компоненты сорбируются на поверхности сорбента, а сопутствующие примеси не удерживаются (рис. 8);
- неудерживающий вариант, в результате которого происходит очистка пробы — в патроне с сорбентом удерживаются примеси, а целевые компоненты слабо взаимодействуют с поверхностью сорбента.

Пробоподготовка методом ТФЭ включает четыре стадии [177, С. 402-404]:

1. кондиционирование патрона с целью уравнивания системы раствором, из которого будет адсорбироваться целевой компонент;
2. пропускание анализируемого раствора через слой сорбента;
3. промывание сорбента с целью удаления сопутствующих компонентов раствором, элюирующая сила которого недостаточна для десорбции целевых компонентов;
4. элюирование целевых компонентов раствором с большой элюирующей силой.

Для увеличения степени извлечения и коэффициента концентрирования проводят оптимизацию процесса ТФЭ (рис. 9): используют новые техники метода ТФЭ (SPME, SBSE, PFSPE и др.), новые материалы (специфические сорбенты, наноматериалы), а также воздействие на систему различных факторов (температура, ультразвук) [178].

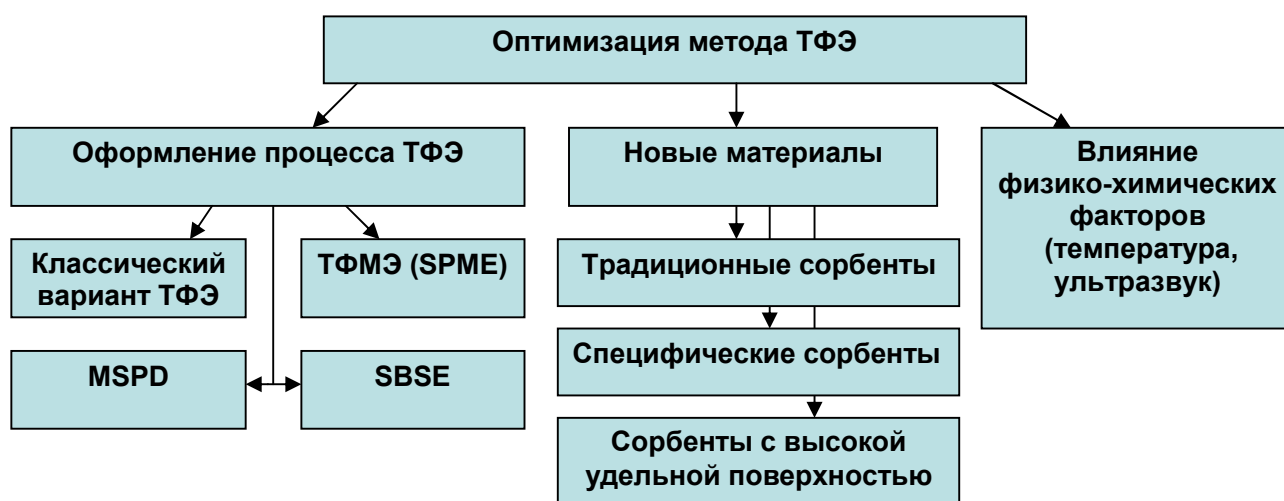


Рис. 9. Современные подходы и тенденции оптимизации метода ТФЭ.

Миниатюризация и автоматизация процессов являются актуальными тенденциями в области твердофазной экстракции [179]. Разработаны новые методы микроэкстракции, такие как твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ, SPME), в том числе в капилляре, в игле, и в наконечнике микродозатора и сорбционное извлечение на мешалке (SBSE) [180, 181]. В методе ТФМЭ используют, как правило, наноматериалы на основе углерода (УНТ, графен, фуллерен), полимеров, кремнезема или металлических наночастиц [182]. Метод ТФМЭ позволяет использовать меньшее количество растворителей и сорбента по сравнению с методом ТФЭ. В технике сорбционного извлечения на мешалке (SBSE) используют магнитную мешалку, покрытую 50-300µl полидиметилсилоксана (PDMS), которая перемещивается вместе с анализируемыми веществами в течение некоторого времени. После этого анализируемые вещества десорбируют с поверхности мешалки либо термической

десорбцией, либо органическим растворителем. Механизм извлечения и преимущества аналогичны SPME, но коэффициент концентрирования может быть до 100 раз выше.

Еще одним методом является MSPD, в котором образец разрушается во время диспергирования его компонентов с твердым носителем. Способ включает диспергирование образца в твердом сорбенте, а затем элюирование анализируемых веществ в относительно небольшом объеме растворителя [183].

Однако, в настоящее время широко распространенным является классический вариант ТФЭ вследствие простоты и экономичности этого метода.

### **1.5.3. Наиболее часто применяемые сорбенты в ТФЭ**

#### **1.5.3.1. Традиционные сорбенты для ТФЭ**

Природа сорбента оказывает существенное влияние на адсорбцию веществ на его поверхности. Так, наиболее изученными и широко используемыми являются сорбенты активированный уголь, силикагель и модифицированные кремнеземы, оксид алюминия и полимерные сорбенты.

Адсорбционная способность активных углей зависит от длины, структуры и размеров пор. Удельная поверхность лучших сортов углей равна 800 – 1000 м<sup>2</sup>/г, причем 70 – 75 % поверхности составляют поры диаметром менее 2 нм [177]. Поверхность активных углей традиционно считают неполярной, несмотря на довольно высокое содержание кислорода (от 2 до 25 %), атомы которого входят в состав функциональных групп и обуславливают различные специфические взаимодействия с сорбатом. Активированный уголь, как правило, используют для извлечения неполярных органических соединений. Однако, за счет возможности реализации специфических взаимодействий уголь может концентрировать и полярные вещества, но эти соединения очень трудно десорбировать с поверхности сорбента [177]. Серьезные недостатки активированных углей заключаются в том, что они хорошо сорбируют влагу, вследствие чего их сорбционная емкость снижается, а также сильное взаимодействие сорбент-сорбат затрудняет десорбцию и особенно термодесорбцию многих веществ [177].

Для концентрирования полярных соединений обычно используют силикагель и оксид алюминия [177]. Среди достоинств полярного кремнезема ( $s \sim 200\text{--}300$  м<sup>2</sup>/г) следует отметить механическую прочность, относительную инертность, легкость модифицирования поверхности, широкий выбор сорбентов по размерам пор [4]. Основной недостаток заключается в высокой чувствительности к содержанию воды в растворителях: в присутствии нее силоксановые группы на поверхности  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  переходят в силанольные  $\equiv\text{Si-OH}$ , при этом изменяются свойства поверхности и результаты становятся

невоспроизводимыми [184, С. 249-251]. Кроме того адсорбция воды на поверхности силикагеля может привести к дезактивации сорбента и проскоку анализируемых соединений [177]. Силанольные группы на поверхности кремнезема способствуют специфическим взаимодействиям с полярными сорбатами. Поверхность кремнезема можно легко модифицировать путем прививки функциональных групп различной природы. Таким образом получают химически модифицированные кремнеземы (ХМК), способные к различным межмолекулярным взаимодействиям с молекулами сорбатов – от неспецифических до электростатических. Поэтому ХМК можно использовать для сорбционного концентрирования различных органических полярных и неполярных соединений и ионов металлов. [4]. Для концентрирования неполярных органических веществ часто используют ХМК с привитыми октадецильными, гексадецильными, октильными, этильными, циклогексильными и фенильными группами со средним диаметром пор 55 – 60 Å, удельной поверхностью 500 – 600 м<sup>2</sup>/г и размером частиц 40 – 60 мкм [185, С. 56-59]. Однако, сорбенты на основе кремнезема не могут использоваться в широком диапазоне рН (в щелочной области склонны к гидролизу).

Синтетические полимерные сорбенты (хромосорбы, полисорбы, порпаки и др.) относительно инертны, гидрофобны, характеризуются достаточно высокой физической и химической устойчивостью, термостойкостью и обычно обладают большой удельной поверхностью [177]. Развитая пространственная структура полимеров и обусловленная этим большая удельная поверхность способствуют высокой сорбционной емкости по отношению к различным классам соединений. Наиболее распространены сорбенты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, однако известны и другие, например полиметилметакрилатные [177]. Однако, полимерные сорбенты все же не удовлетворяют некоторым важным требованиям, предъявляемым к сорбентам для ВЭЖХ (прочность частиц, ненабухаемость в различных растворителях) [186].

### **1.5.3.2. Специфические сорбенты**

Новый класс полимерных сорбентов представляют собой импрегнированные сорбенты (molecular imprinting). К достоинствам данного сорбента следует отнести, прежде всего, уникальную специфичность, достигаемую за счет лежащего в основе механизма взаимодействия типа ключ-замок [187, 188]. Свойства полученного по такой технологии полимера отличаются от свойств исходного, так как после удаления темплата в полимерном сорбенте остается его трехмерный отпечаток, комплементарный по размеру, форме, физико-химическим свойствам молекуле - темплату и способный повторно связывать, «узнавать» эту молекулу среди множества других и удерживать ее в полимере за счет нековалентных

взаимодействий различной природы, таких как ион-ионные, гидрофобные и водородные связи. Во-вторых, в отличие от более сложных биологических рецепторов, импрегнированные сорбенты отличаются высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям: их можно хранить в течение нескольких лет без потери памяти сайтов молекулярного распознавания. Главный недостаток импрегнированных сорбентов является прямым продолжением достоинств: из-за высокой селективности сорбенты этого типа предназначены для сорбции только одного типа молекул или близких групп молекул.

Металлорганические структуры представляют собой класс органо-неорганических гибридных супрамолекулярных материалов, которые могут быть получены самосборкой металлических (оксидов) катионов с органическим донором электронов [189]. Изменяя структуру или размер гостей-органических доноров, можно создать материал с определенным размером пор и заданной топологией; внутренние поверхности таких сорбентов могут легко быть функционализированы, что делает металлорганические структуры весьма актуальными материалами МОС – новый вид гибридных, сочетающих в себе как неорганическую, так и органическую части, микропористых кристаллических материалов [190].

### **1.5.3.3. Сорбенты на основе наноматериалов**

Нанотехнологии являются одним из самых передовых в настоящее время направлений в материаловедении. Именно малый размер частиц придает качественно новые физико-химические, оптические, электрические, тепловые, магнитные, каталитические характеристики и т.д., именуемые наноразмерным эффектом [191].

Наличие большой удельной площади поверхности позволяют использовать наночастицы для концентрирования целевых аналитов в процессах твердофазной экстракции (ТФЭ) и твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ), для повышения чувствительности обнаружения и миниатюризации устройств.

Кроме того, наноматериалы могут быть также функционализированы различными химическими группами с целью увеличения их сродства с анализируемыми соединениями, что делает возможным извлечение аналитов избирательно из таких сложных матриц, как, например, экологических и биологических [192].

Применение наночастиц на стадии пробоподготовки, в большинстве случаев, помогает упростить этот шаг. Наночастицы в соответствии с ролью, выполняемой ими на этапе пробоподготовки, могут быть разделены на следующие группы [193]:

I - Наночастицы выступают в качестве сорбентов. В этом случае есть прямое взаимодействие между аналитом и наночастицами.



II - Наночастицы действует как инертный носитель. Например, наночастицы диоксида кремния, функционализированные комплексообразующим агентом.

III - Наночастицы с особыми магнитными свойствами. В этом случае использование магнитного поля может помочь упростить и облегчить аналитическую процедуру. Эти наночастицы могут либо поглощать анализируемое вещество прямо из раствора, либо должны быть функционализированы органическими группами.

IV - Наночастицы выступают в качестве ионизирующего агента для прямого анализа проб методом ионной вторичной масс-спектрометрии.

В целом, применение физико-химических и химических свойств наночастиц, таких как сорбционные, является необходимым в методах разделения и концентрирования целевых аналитов. Физические же свойства сорбентов, такие как магнитные [190], могут применяться лишь в некоторых случаях, т.к. вместе с целевым соединением возможно также концентрирование примесных мешающих компонентов.

В качестве сорбентов для ТФЭ могут быть использованы металлические наночастицы [194, 195, 196, 197, 198], наноматериалы оксидов металлов  $Fe_3O_4$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MnO$ , и  $CeO_2$ , модифицированных функциональными группами [189, 190, 199, 200, 201, 202, 203].

#### 1.5.3.4. Углеродные наноматериалы

Среди углеродных наноматериалов в качестве сорбента для ТФЭ нашли применение такие материалы как графен [204, 205, 206], углеродные нанотрубки [207, 208, 209, 210], фуллерены [211, 212, 213, 214].

В последние годы все большее внимание привлекают адсорбенты на основе алмазоподобных материалов [75, 134]. Сочетание уникальных физико-химических свойств **алмазов**, таких как высокая гидролитическая и механическая устойчивость, термостабильность, ненабухаемость в органических растворителях, а также возможность химического модифицирования поверхности делают алмаз и алмазоподобные материалы перспективными для использования в качестве адсорбента.

На сегодняшний день материалы на основе УДА нашли применение в ТФЭ [215], В том числе для проведения очистки и концентрирования полярных органических веществ сложного строения: лекарственных веществ [216] и пептидов [131].

Благодаря наличию на поверхности УДА полярных функциональных групп сорбенты на его основе могут оказаться эффективными для извлечения органических соединений сложного строения из комплексных матриц, в частности, водо- и жирорастворимых витаминов.

#### 1.5.4. Сорбционные методы определения, разделения и очистки витаминов

В настоящее время определение витаминов стали проводить с использованием метода ВЭЖХ, который позволяет одновременно осуществлять разделение, качественный и количественный анализ различных витаминов и их биологически активных форм. Это, в свою очередь, приводит к сокращению времени анализа [217]. При этом метод жидкостной хроматографии может быть использован для определения витаминов в многокомпонентных смесях и характеризуется низкими пределами обнаружения, экспрессностью и малой погрешностью.

Для определения витаминов используют обращенно-фазовый (ОФ-ВЭЖХ) [151, 154], нормально-фазовый (НФ-ВЭЖХ), ион-парный [162, 218, 219, 220] и ионообменный варианты (ИОХ) ВЭЖХ [221]. Применяют как изократический, так и градиентный режимы хроматографирования [222]. Большинство опубликованных методик включают использование комплексных (сложных) буферных ПФ. В качестве адсорбентов используют силикагель, силасорб, октадецилсиликагель и др. При определении витаминов используют спектрофотометрический, флуоресцентный, электрохимический, ПМР- и масс-спектроскопический детекторы [223].

Существующие методики определения водорастворимых витаминов с использованием метода ОФ-ВЭЖХ применимы, в основном, для градиентного элюирования, с использованием дорогостоящего оборудования [224]. Выполнение анализов при подобной технике хроматографирования сопровождается необходимостью дополнительного времени для установления равновесия в хроматографической системе при повторном анализе, низкой воспроизводимостью количественных характеристик пиков. Изократическое элюирование не имеет отмеченных недостатков.

Однако, не всегда удается получить разделение многокомпонентных смесей витаминов на широко используемых сорбентах в изократическом режиме ВЭЖХ. Так, авторы работы [224] исследовали особенности хроматографического разделения водорастворимых витаминов ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_6$ ,  $V_{12}$ , С, РР, РРамид, Вс) методом ОФ-ВЭЖХ в изократическом режиме элюирования, влияние состава и рН элюента на параметры удерживания. В результате проведенных исследований было установлено, что рассмотренные хроматографические системы с сорбентом Silasorb C18 не позволяют осуществить разделение всей смеси водорастворимых витаминов в изократическом режиме ОФ-ВЭЖХ. Применение хроматографической системы с элюентом состава: фосфатный буферный раствор с 0,4 об. % *i*-пропанол обеспечивает выполнение отдельных частных задач, в частности разделение смеси витаминов С,  $V_6$ , РРам,  $V_1$ , Вс.

Поэтому актуальной задачей остается поиск и изучение свойств новых адсорбентов для ВЭЖХ, а также определение витаминов в поливитаминных препаратах и премиксах [225, 226].

Помимо разделения смесей витаминов важной проблемой является извлечение и концентрирование витаминов из сложных объектов. На сегодняшний день исследованиям сорбционного концентрирования витаминов на сорбентах различной природы посвящено значительное число публикаций [227, 228, 229, 230].

Наиболее распространенным используемым сорбентом для ТФЭ жирорастворимых витаминов является С18 [220, 231, 232], однако другие сорбенты, такие как кремнезем [233, 234, 235, 236] также используются.

Авторы работы [235] исследовали адсорбцию пиридоксина (витамина В<sub>6</sub>) из водных растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема. Установлено, что адсорбция пиридоксина зависит от рН раствора вследствие ионогенного характера витамина В<sub>6</sub> и полярной поверхности кремнезема.

В работе [236] приведены данные по адсорбции витаминов тиамин (В<sub>1</sub>) и пиридоксина (В<sub>6</sub>) на высокодисперсном кремнеземе марки А – 300 с удельной поверхностью 200 м<sup>2</sup>/г и кремнезем – желатиновом композите. В исследуемом диапазоне рН (4,5–5,5) молекулы тиамин присутствуют в растворе в виде одно- или многозарядных катионов, и адсорбция протекает в результате электростатических взаимодействий витамина с полярными функциональными группами сорбента.

Авторы работы [237] изучали адсорбцию витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>6</sub> и α – токоферола на высокодисперсном кремнеземе с различной степенью замещения силанольных групп на триметилсилильные. Авторами показано, что прививка триметилсилильных групп на поверхность сорбента незначительно влияет на адсорбцию многозарядных витаминов (витамин В<sub>1</sub>), но приводит к увеличению адсорбции неполярных (витамин Е) и слабо полярных молекул витаминов (витамин В<sub>6</sub>).

Вследствие ионогенного характера молекул водорастворимых витаминов в некоторых случаях для их извлечения используют ионообменные сорбенты [238]. Так, очистку и концентрирование водорастворимого витамина В<sub>3</sub> проводили с использованием твердофазного патрона с сильным катионообменным сорбентом [239]. В работе [240] для определения пантотеновой кислоты в продуктах питания проводят очистку образца на сильном анионообменном и катионообменном твердофазных патронах.

Помимо индивидуального извлечения витаминов часто необходимо проводить групповое сорбционное концентрирование молекул сорбатов из сложных матриц.

Для одновременного определения методом ВЭЖХ менадиона, ретинол ацетата, холекальциферола,  $\alpha$ -токоферола и  $\alpha$ -токоферола ацетата в корме авторы проводили ферментативный гидролиз с последующей экстракцией свободных витаминов этанолом и использовали Oasis HLB картриджи для очистки образца [241]. Витамины разделяли на хроматографической колонке Atlantis DC18. в качестве подвижной фазы использовали смесь метанол-вода (98:2 об/об). Картридж Oasis HLB, содержащий полимерные сорбенты дивинилбензол-N-винилпирролидон был выбран в качестве твердофазного патрона, так как этот сополимер обладает как гидрофильными, так и липофильными свойствами и подходит для извлечения средне полярных и неполярных органических соединений из смеси воды и органического растворителя. Использование в качестве растворителя для проведения твердофазной экстракции смеси этанол-вода (65:35 об/об) позволило увеличить степень извлечения витаминов. Для десорбции использовали 1 мл этанола.

Авторами [242] была предложена процедура одновременного определения восьми жирорастворимых витаминов (ретинол, менадион, менахинон,  $\delta$ -токоферол, холекальциферол,  $\alpha$ -токоферол,  $\alpha$ -токоферола ацетат и филлохинон) методом ОФ-ВЭЖХ в биологических жидкостях: сыворотках крови и мочи. Для разделения витаминов использовали аналитическую колонку Phenomenex Luna C18 (150 мм  $\times$  4,6 мм, 3 мкм). Подвижная фаза состояла из смеси  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_3\text{CN}$ , при этом использовали линейный градиент, начиная с состава 50-50 % об/об и заканчивая 30-70 % при скорости потока 1,3 мл/мин. Биологические жидкости, в образцах которых предварительно был осажден белок (сыворотка крови), пропускали через твердофазные картриджи (циклогексил JT Бейкер SPE, 500 мг/3 мл), чтобы удалить все эндогенные мешающие компоненты из матрицы образца (в качестве элюента использовали метанол). Средние степени извлечения восьми жирорастворимых витаминов составили 95 %.

ОФ-ВЭЖХ метод [243] описан для одновременного определения витаминов А, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>, Е и К<sub>1</sub>, ретинол ацетат, ретинол пальмитат, токоферол ацетат, эргостерин и 7-дегидрохолестерин в молоке и масле. Все витамины были разделены на капиллярной колонке менее чем за 33 мин. Для одновременного определения этих витаминов и провитаминов использовали два метода пробоподготовки, а именно жидкость-жидкостную экстракцию гексаном или твердофазную экстракцию на C18 картридже. Были получены высокие степени извлечения.

Метод определения с помощью ОФ-ВЭЖХ водорастворимых витаминов (гидрохлорид тиамин, гидрохлорид пиридоксина, никотинамид, сложного эфира фосфорной кислоты рибофлавина и цианокобаламина) и жирорастворимых витаминов (ретинол пальмитат, холекальциферол,  $\alpha$ -токоферола ацетат) в мультивитаминных

фармацевтических препаратах был предложен в работе [222]. На стадии пробоподготовки использовали метод ТФЭ на  $C_{18}AR$  патронах, которые позволяют проводить разделение жирорастворимых витаминов, адсорбируемых на сорбенте, от водорастворимых витаминов. Водорастворимые витамины были проанализированы с помощью ВЭЖХ на аналитической колонке Нова-Пак  $C_{18}$  (150x3,9 мм, 4 мкм) с использованием  $CH_3OH-0,05 M CH_3COONH_4$  в качестве подвижной фазы в градиентном режиме. Хроматографический анализ жирорастворимых витаминов проводили после их последовательного элюирования метанолом и хлороформом с твердофазного патрона. В качестве подвижной фазы использовали  $CH_3OH-CH_3CN$  (95:5, об/об) в изократическом режиме.

Таким образом, сочетание методов твердофазной экстракции и ВЭЖХ позволяет осуществлять эффективное качественное и количественное определение витаминов в клинических пробах и пищевых продуктах. При этом совместное использование этих методов характеризуется экспрессностью и низкими пределами обнаружения.

#### **1.5.6. Адсорбция витаминов в режиме HILIC**

Из предыдущих разделов следует, что существует проблема разделения смесей полярных водорастворимых витаминов. Эти соединения почти не удерживаются на ОФ сорбентах в изократическом режиме, при градиентном элюировании удается разделить смеси из нескольких витаминов, однако необходимо перед каждым анализом уравнивать (кондиционировать) колонку, что является трудоемким процессом для рутинного анализа. Полярные молекулы водо- и жирорастворимых витаминов, извлеченных из пищевых продуктов, разделяли и с использованием метода HILIC [244, 245, 246]. Лучшие результаты были получены на сорбентах, с которыми молекулы сорбатов могут вступать, в основном, в электростатические взаимодействия. Было показано, что режим HILIC является быстрой, простой, гибкой и надежной альтернативой традиционным методам ОФ-ВЭЖХ и ион-парной хроматографии.

В работах [54, 247] были предприняты попытки разделения смесей водорастворимых витаминов группы В и витамина С на сорбентах, модифицированных диольными группами (дигидроксипропильные фрагменты). Удалось полностью разделить смесь из шести витаминов в изократическом режиме.

Витамины являются ионогенными соединениями, следовательно, на их удерживание в значительной степени может влиять рН ПФ. В работе [248] исследовано влияние рН ПФ на удерживание водорастворимых витаминов на диольном сорбенте. При этом в исследуемом интервале рН (рН=3-6) не изменялось удерживание молекул никотинамида, пиридоксина и рибофлавина вследствие неизменности формы соединений в данном интервале рН. Усиление

адсорбции происходило для никотиновой кислоты ( $pK_{a1}=2,2$ ) и L-аскорбиновой кислоты ( $pK_{a1}=4.1$ ) при увеличении pH в связи с возрастанием степени ионизации соединений (рис. 10). Совместное элюирование водорастворимых витаминов происходило при более низком pH 3 и 4, но разделение было улучшено, когда pH ПФ увеличивается до pH 5 и 6. Следует отметить, что pH ПФ в указанной выше работе относится к значениям pH водных буферных растворов, используемых для приготовления подвижной фазы. Однако, pH ПФ и  $pK_a$  сорбатов существенно изменяются при добавлении органического компонента в ПФ.

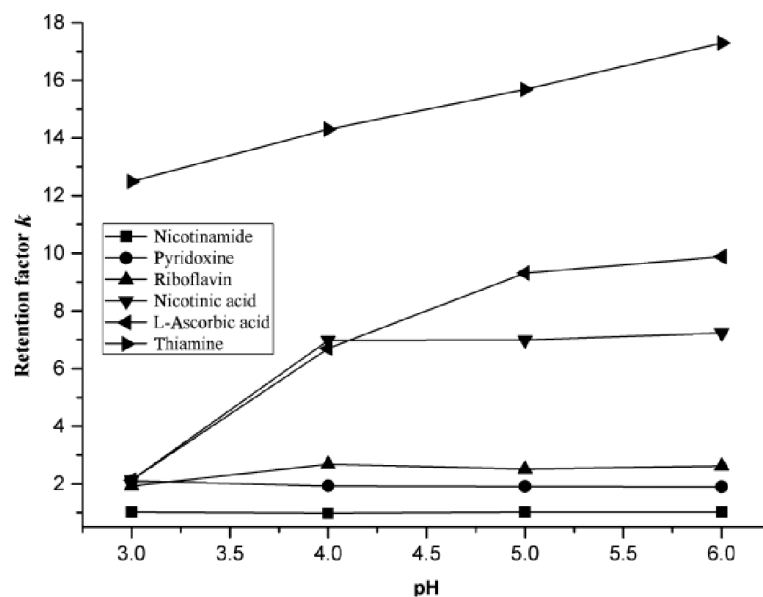


Рис. 10. Влияние pH на факторы удерживания водорастворимых витаминов. ПФ:  $CH_3CN-H_2O$  90:10 (v/v): скорость потока 0.6 мл/мин;  $T=25^\circ C$ . [248]

В работе [249] исследовали сорбционное поведение и селективность разделения водорастворимых витаминов на трех типах полярных сорбентов (немодифицированный кремнезем, сорбент с амидными группами и аминогруппами) в режиме НПЛС. Было исследовано влияние состава ПФ, природы буфера и pH на удерживание и селективность разделения витаминов. На всех сорбентах нейтральные или слабозаряженные витамины очень слабо адсорбировались независимо от pH ПФ, в то время как кислые и более основные витамины продемонстрировали различные модели сорбционного поведения. В случае немодифицированного кремнезема увеличение концентрации соли в подвижной фазе приводит к повышению удерживания кислых витаминов, но удерживание основных витаминов уменьшилось. Это свидетельствует о вкладе электростатических взаимодействий в адсорбцию этих витаминов. Авторы оптимизировали условия разделения всех витаминов, и было получено разделение смеси из семи витаминов с высокой эффективностью в изократических условиях.

\* \* \*

Таким образом, из литературных источников следует, что одной из трудных задач является установление закономерностей адсорбции полярных, и особенно ионогенных органических соединений сложного химического строения на тех или иных сорбентах. В частности, актуальной остается проблема разделения и извлечения водо- и жирорастворимых витаминов. Достаточно перспективными для разделения смесей водорастворимых витаминов в изократическом режиме оказались сорбционные системы «полярный сорбент-полярный элюент» при реализации режима НІІС. Одной из важных особенностей этого режима является высокая селективность разделения полярных соединений. Регулировать селективность сорбции полярных ионогенных соединений можно не только путем варьирования природы и состава ПФ, но также изменяя рН ПФ. Однако, большинство используемых в жидкостной хроматографии сорбентов, устойчивы только в относительно узком диапазоне рН (что может оказаться важным при разделении ионогенных соединений), либо могут изменять свой объем в органических растворителях. Поэтому задача поиска и разработки сорбентов на основе гидrolитически стойкого носителя и, одновременно, удовлетворяющего требованиям к сорбентам для ВЭЖХ, является весьма важной задачей. В последнее время большой интерес исследователей привлекают ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) и материалы на их основе. Это объясняется рядом физико-химических свойств УДА: механическая и химическая стабильность, устойчивость в широком диапазоне рН, отсутствие склонности к набуханию в органических растворителях. Кроме того, высокая удельная поверхность УДА и присутствие на его поверхности различных полярных функциональных групп делает его перспективным для использования в качестве адсорбента. Поэтому изучение адсорбционных свойств ультрадисперсного алмаза является весьма перспективной задачей и может позволить решить проблему извлечения и разделения полярных органических молекул сложного строения. Однако, на данный момент, в литературе представлено относительно мало работ, посвященных изучению физико-химических свойств (прежде всего, сорбционных) сорбентов на основе ультрадисперсного алмаза. Поэтому в задачи данной работы входило исследование химии поверхности сорбента на основе УДА (пористого микродисперсного детонационного наноалмаза), его кислотно-основных и адсорбционных свойств.

## **ГЛАВА 2. Материалы и оборудование (экспериментальная часть)**

### **2.1. Рентгенофазовый анализ**

*Аппаратура.* Рентгенографические эксперименты проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония).

*Анализируемые вещества.* Исследовали образец ПМДН (ООО «Алит», Киев, Украина). Фракция состояла из частиц диаметром 1,6-2,5 мкм.

*Методика.* Измерения проводились в режиме отражения (геометрия Брегга – Брентано) с использованием  $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$  излучения и графитового монохроматора. Параметры работы генератора рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 45 кВ, ток накала катода 200 мА (суммарная мощность рентгеновской трубки — 9 кВт). Параметры съемки: интервал углов 10–120°, с шагом 0,02°, скорость регистрации спектров — 4°·2 $\theta$ /мин.

### **2.2. Низкотемпературная адсорбция/десорбция азота**

*Аппаратура.* Удельную поверхность и распределение пор по размерам для образца ПМДН определяли на приборе Quantachrome Autosorb 1C/MS/TPR/TPO.

*Методика.* Изотермы адсорбции/десорбции азота измерены при температуре жидкого азота (77 К) с помощью анализатора Quantachrome Autosorb 1C/MS/TPR/TPO. Образец ПМДН (~30 мг) был кондиционирован при 473 К под вакуумом в течение 20 часов непосредственно перед измерениями. Полученные изотермы адсорбции/десорбции азота были проанализированы с применением методов БЭТ (метод Брунаура-Эммета-Теллера (BET, Brunauer-Emmett-Teller)), БДХ (метод Баррета-Джойнера-Халенды (BJH, Barret-Joyneg-Halenda)) и t-методом ДеБура и Липпенса (t-plot method DeBoer-Lippens).

### **2.3. Сканирующая электронная микроскопия**

*Аппаратура.* Исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScope со встроенным энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-230.

*Анализируемые вещества.* Исследовали ПМДН («Алит», Киев, Украина). Фракция состояла из частиц диаметром 1,6-2,5 мкм. Анализировали 4 образца ПМДН (50 мг): 1 – исходный образец (ПМДН-1), 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой 3·10<sup>-3</sup> М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный соляной кислотой 10<sup>-2</sup> М (ПМДН-3), 4 – образец, обработанный гидроксидом калия 10<sup>-2</sup> М (ПМДН-4).

*Методика.* В условиях ускоряющего напряжения, равного 15 кВ, в высоком вакууме, при увеличении в 5000 были получены изображения частиц ПМДН. В качестве подложки использовали электропроводный скотч.



## 2.4. ИК-спектроскопия

*Аппаратура.* Спектры порошков пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в среднем ИК диапазоне ( $\nu=7000\div 400\text{ см}^{-1}$ ) регистрировали на однолучевом ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS50 FT-IR Spectrometer (USA, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) iS50 ATR с алмазным кристаллом.

*Анализируемые вещества.* Исследовали образец ПМДН («Алит», Киев, Украина). Фракция состояла из частиц диаметром 1,6-2,5 мкм. Анализировали 2 образца ПМДН (50 мг): 1 – исходный образец (ПМДН-1), 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3\cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2).

*Методика.* Образцы пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (навеска  $\sim 1\text{--}2$  мг) наносили непосредственно на алмазный кристалл и прижимали сверху винтом с круглой плоской насадкой (диаметром около 2 мм). Вследствие слабого поглощения ИК-излучения наноалмазами для получения воспроизводимых результатов перед каждой новой регистрацией спектра образца заново регистрировали спектр фона.

## 2.5. Кислотно-основное титрование

*Реактивы и реагенты.* Образцы ПМДН массой 100 мг титровали растворами HCl 0.01 М и KOH 0.0112 М. В качестве индикатора для определения концентрации HCl использовали метиловый оранжевый и фенолфталеин для раствора KOH.

*Методика.* Навески образца ПМДН по 100 мг помещали в две колбы вместительностью 20 мл и прибавляли 10 мл HCl 0.01 М в первую и 10 мл KOH 0.0112 М во вторую. Колбы оставляли при комнатной температуре на сутки до установления равновесия. После установления равновесия, отбирали аликвоту равновесного раствора и определяли концентрацию кислоты (титрованием водным раствором 0.0112 М KOH в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски из красной в жёлтую) или щелочи (титрованием водным раствором 0.01 М HCl в присутствии фенолфталеина до перехода окраски из малиновой в прозрачную). После каждой серии анализа образцы ПМДН промывали водой до нейтрального pH и сушили при  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## 2.6. Титрование по методу Бозма

*Реактивы и растворители.* Определение количества поверхностных кислотных групп проводили для образца ПМДН ( $m_{\text{навески}}=0,1\text{ г}$ ), обработанного последовательно кислотой и основанием. Две навески образца ПМДН заливали 10 мл раствора карбоната натрия 0,011 М и 10 мл гидрокарбоната натрия 0,011 М. Равновесные концентрации карбоната и гидрокарбоната натрия определяли титрованием соляной кислотой 0,01 М.

*Методика.* В две конические колбы емкостью 20 мл помещали навеску 0,1 г образца ПМДН. К навеске приливали 10 мл 0,011 М соответствующего раствора: раствор гидрокарбоната натрия – для определения карбоксильных групп; раствор карбоната натрия – для определения суммы карбоксильных и лактонных групп. Смесь встряхивали, оставляли до установления равновесия при комнатной температуре. Из равновесного раствора отбирали три пробы по 3 мл, переносили в коническую колбу емкостью 20 мл и титровали 0,01 М раствором HCl. Определяли количество HCl, пошедшей на титрование, как среднее из трех испытаний. В качестве индикатора использовали метиловый оранжевый.

## **2.7. Определение анионообменной ёмкости ПМДН по хлорид-иону**

*Аппаратура.* Для изучения ионообменных свойств ПМДН использовали систему JETChrom для ионной хроматографии, включающей насос для подачи растворителей SDS II, кондуктометрический детектор CD512 и автоблок 01 Стайер. В качестве подвижной фазы использовали водный раствор 1 мМ NaHCO<sub>3</sub> : 3,5 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Объемная скорость потока составляла 1,00 мл/мин. Колонка Star-Ion-A300 (Phenomenex, USA, 100x4.6 мм)

*Реактивы и растворители.* Для проведения измерения анионообменной ёмкости ПМДН были взяты образцы массой 100 мг и растворы HCl 0.01 М и KOH 0.0112 М.

*Методика.* Ёмкость сорбента (0,1 г) определяли путем перевода его в хлоридную форму раствором 0.01 М HCl, после чего сорбент промывали деионизованной водой для удаления избытка хлорид-ионов. Ионы Cl<sup>-</sup>, которые удерживались на сорбенте по ионообменному механизму, вымывали 0.0112 М раствором KOH. Элюат собирали в мерную колбу и ионохроматографически определяли концентрацию Cl<sup>-</sup> методом абсолютной градуировки. Количество хлорид-иона в элюате соответствовало полной анионообменной ёмкости сорбента.

## **2.8. Изучение адсорбционных свойств наноалмаза в статическом режиме**

*Аппаратура.* Определение концентрации красителей по оптической плотности их растворов проводили на спектрофотометре КФКЗ (0100300) в видимой области спектра.

Концентрацию пиридина определяли хроматографическим методом на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония) с двумя насосами, укомплектованном спектрофотометрическим детектором. Использовали колонку размером 50×4 мм из нержавеющей стали, заполненную частицами пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ООО «Алит», Киев, Украина). Фракция состояла из частиц диаметром 3.5–4.5 мкм.

*Реактивы и растворители.* Для исследования адсорбционных свойств ПМДН использовали водные растворы трех красителей, обладающих свойствами кислот или оснований: основной метиленовый голубой (МГ) (рис. 11) и кислотные – кислотный синий антрахиноновый (КСА) (рис. 12) и кислотный оранжевый (КО) (рис. 13). Также исследовали адсорбционные свойства ПМДН по отношению к кислотно-основному индикатору метиловому оранжевому (МО), обладающего амфотерными свойствами (рис. 14).

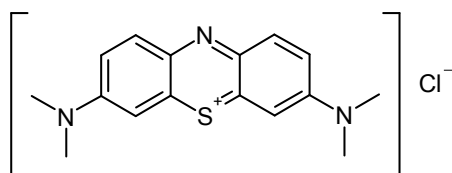


Рис. 11. Метиленовый голубой.

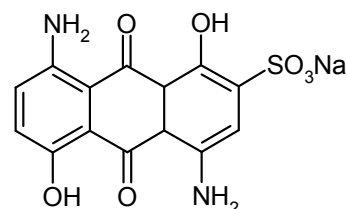


Рис. 12. Кислотный синий антрахиноновый.

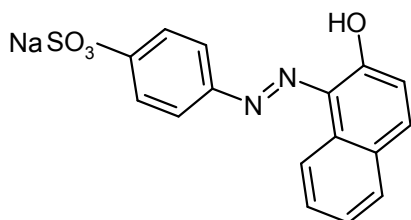


Рис. 13. Кислотный оранжевый.

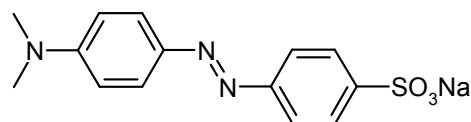


Рис. 14. Метиловый оранжевый.

Изотермы пиридина (Sigma-Aldrich) измеряли из ацетонитрила класса HPLC (Panreac) и деионизованной воды (деионизатор Portlab D-301).

*Методика изучения адсорбции красителей.* Масса навески ( $m$ ) ПМДН составляла 5 мг. Навеску адсорбента в растворе красителя (20 мг/л,  $V=5$  мл) встряхивали и оставляли на время, требуемое для установления адсорбционного равновесия (2-3 дня), когда концентрация сорбата переставала изменяться. И определяли концентрацию красителя, оставшегося неадсорбированным. При этом измеряли адсорбцию каждого красителя на трех образцах ПМДН: 1 – исходный образец (ПМДН-1), 2 – образец, обработанный  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $H_3PO_4$  в соотношении (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный раствором  $1 \cdot 10^{-5}$  М  $NH_4OH$  (ПМДН-5).

Равновесную концентрацию красителей в растворах измеряли на спектрофотометре КФКЗ (0100300) по оптической плотности при длине волны 660 нм для метиленового голубого, при 580 для антрахинонового синего, при 430 для кислотного оранжевого и при 500 нм для метилового оранжевого.

### Расчетные формулы

Равновесную концентрацию красителя  $C_e$  определяли по уравнению [250]:

$$C_e = \frac{A_e}{A_0} \cdot C_0 \quad (21)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация красителя, моль/л;  $A_e$  – оптическая плотность равновесного раствора,  $A_0$  – оптическая плотность исходного раствора.

Избыточная гиббсовская адсорбция  $\Gamma_i$  (моль/г) при этом составляла [5]:

$$\Gamma_i = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (22)$$

где  $V$  – объем раствора (л);  $m$  – масса сухого сорбента (г);  $C_e$  – концентрация вещества в равновесном растворе (моль/л);  $C_0$  – исходная концентрация вещества (моль/л).

Константы уравнения типа уравнения Ленгмюра рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{a_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (23)$$

где  $a$  и  $a_m$  – количество адсорбированного вещества на 1 г сорбента при равновесии и адсорбционная ёмкость монослоя при насыщении, моль/г,  $C_e$  – равновесная концентрация, моль/л,  $K_L$  – константа равновесия уравнения типа Ленгмюра, учитывающая все взаимодействия в растворе, л/моль.

Линейная форма уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_e}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C_e}{a_m} \quad (24)$$

Параметры уравнения типа уравнения Фрейндлиха рассчитывали по формуле:

$$a = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (25)$$

где  $K_F$  – константа равновесия уравнения типа Фрейндлиха, учитывающий все взаимодействия в растворе, л<sup>1/n</sup> · моль<sup>1-1/n</sup> · г<sup>-1</sup>,  $1/n$  – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент – адсорбат.

Линейная форма уравнения Фрейндлиха:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (26)$$

*Методика измерения адсорбции пиридина.* Определяли концентрацию исходного раствора пиридина  $C_0$ . Встряхивали навеску адсорбента  $m$  с раствором пиридина в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия (180 мин), когда концентрация сорбата переставала изменяться. И определяли концентрацию пиридина  $C$ , оставшегося неадсорбированным. Избыточную адсорбцию  $\Gamma_i$  (моль/г) вычисляли по уравнению (22).

Избыточную гиббсовскую адсорбцию  $\Gamma_i$  (моль/м<sup>2</sup>) вычисляли по уравнению [7]:

$$\Gamma_i = \frac{(C_0 - C)}{m \cdot s} V, \quad (27)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация вещества в растворе, моль/л;  $C$  – равновесная концентрация вещества в растворе, моль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса адсорбента, г;  $s$  – удельная поверхность адсорбента (м<sup>2</sup>/г).

## 2.9. Изучение адсорбционных свойств наноалмаза методом динамической сорбции

*Аппаратура.* Исследования проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония) с двумя насосами, укомплектованном спектрофотометрическим детектором. В работе использовали стальную хроматографическую колонку Synergi Hydro-*RP* 150×2 мм (Phenomenex, США), предколонку Security Guard Cartridges Silica 4×2,0 мм (Phenomenex, США). Также использовали колонку размером 50×4 мм из нержавеющей стали, заполненную частицами пористого микродисперсного детонационного наноалмаза («Алит», Киев, Украина). Фракция состояла из частиц диаметром 3.5–4.5 мкм с удельной поверхностью 258 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор 3.9 нм\*.

Для определения рН подвижной фазы (ПФ) использовался преобразователь ионометрический И-500 ООО «НПО АКВИЛОН», представляющий собой микропроцессорный рН-метр-иономер. Для измерений использовали стеклянный электрод и электрод сравнения (хлорид-серебряный). Градуировку электродов проводили с использованием стандартных буферных растворов с рН=1.65 и рН=7.00. рН приготовленных ПФ определяли после добавления ацетонитрила к водной части.

*Реактивы и растворители.* Использовали ацетонитрил класса HPLC (Panreac), этанол 96 % (Реахим), изопропанол класса HPLC (LiChrosolv), деионизованную воду (деионизатор Portlab D-301). Использовали стандартные образцы («Sigma», США) следующих витаминов: рибофлавин (В<sub>2</sub>), никотинамид (В<sub>3</sub>, РР), пиридоксина гидрохлорид (В<sub>6</sub>), цианокобаламин (В<sub>12</sub>), ретинола ацетат (А), холекальциферол (D<sub>3</sub>), токоферола ацетат (Е) (табл.3).

Некоторые физико-химические параметры исследуемых веществ представлены в табл. 4.

---

\* Выражаем благодарность Нестеренко П.Н. и Федяниной О.Н. за предоставленную хроматографическую колонку с образцом пористого микродисперсного детонационного наноалмаза

Таблица 3. Структурные формулы исследованных соединений

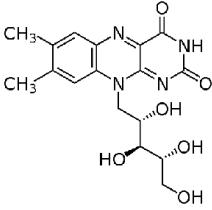
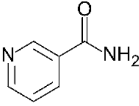
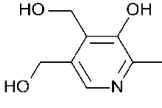
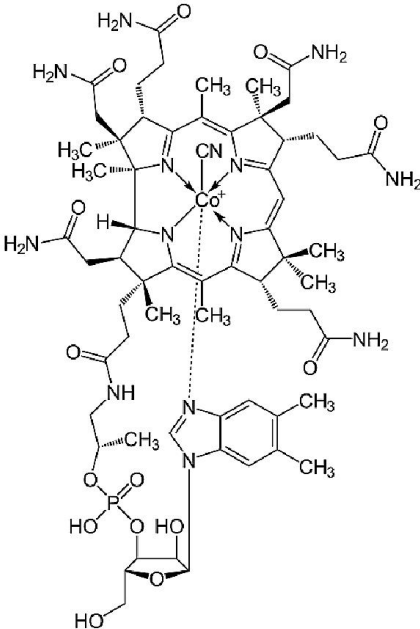
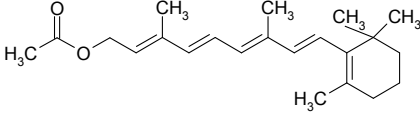
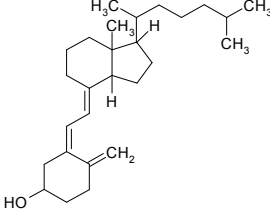
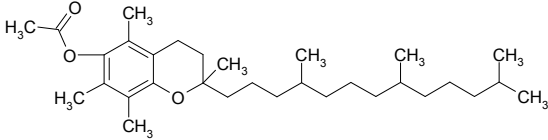
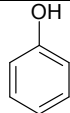
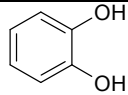
№ п/п	Витамин	Название
1		Рибофлавин (В <sub>2</sub> )
2		Никотинамид (В <sub>3</sub> , РР)
3		Пиридоксин (В <sub>6</sub> )
4		Цианокобаламин (В <sub>12</sub> )
5		Ретинола ацетат (А)
6		Холекальциферол (D <sub>3</sub> )
7		Токоферола ацетат (Е)

Таблица 4. Некоторые физико-химические параметры водорастворимых витаминов <sup>†, ‡</sup> ( $M_r$  – молекулярная масса, г/моль;  $\log P$  – логарифм коэффициента распределения в системе *n*-октанол-вода;  $\mu$  – дипольный момент молекулы, D;  $\alpha$  – поляризуемость молекулы, Å<sup>3</sup>;  $V$  – молекулярный объем, Å<sup>3</sup>; MR – молекулярная рефракция, моль/см<sup>3</sup>).

№, п/п	Название	$M_r$ , г/моль	$\log P$	$\mu$ , D	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>	MR, моль/см <sup>3</sup>
1	Рибофлавин (B <sub>2</sub> )	376,37	-1,46	–	36,36	320,76	91,1
2	Никотинамид (B <sub>3</sub> , PP)	122,13	-0,37	–	13,00	108,13	32,42
3	Пиридоксин (B <sub>6</sub> )	169,18	-1,10	–	17,14	154,26	44,10
4	Цианокобаламин (B <sub>12</sub> )	1356,39	3,57	–	130,36	1202,30	338,62
5	Ретинола ацетат (A)	342,52	5,00	1,773	41,97	346,62	97,92
6	Холекальциферол (D <sub>3</sub> )	384,64	6,88	1,717	49,60	423,47	123,22
7	Токоферола ацетат (E)	472,75	9,38	5,503	56,90	517,64	135,37


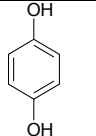


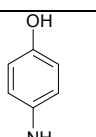


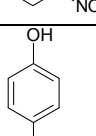









Для изучения сорбционных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза использовали стандартные образцы («Sigma», США) следующих соединений: фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, *o*-аминофенол, *m*-аминофенол, *n*-аминофенол, *o*-нитрофенол, *m*-нитрофенол, *n*-нитрофенол, пиридин, хинолин, индол, *N,N*-диметил-*n*-аминопиридин, 2-метилпиридин, 2-этилпиридин, 2,6-диметилпиридин, анилин, *n*-метиланилин, *n*-фенилендиамин, ацетанилид, *N,N*-диметиланилин, *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин. Их некоторые физико-химические свойства приведены в таблице 5 [251, 252, 253, 254].

Таблица 5. Некоторые физико-химические свойства исследуемых сорбатов ( $M_r$  – молекулярная масса, г/моль;  $pK_a$  – показатель константы кислотности;  $pK_{BH^+}$  – показатель константы кислотности сопряженной кислоты;  $\log P$  – логарифм коэффициента распределения в системе *n*-октанол-вода;  $\mu$  – дипольный момент молекулы, D;  $\alpha$  – поляризуемость молекулы, Å<sup>3</sup>;  $V$  – молекулярный объем, Å<sup>3</sup>; MR – молекулярная рефракция, моль/см<sup>3</sup>)

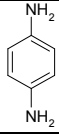
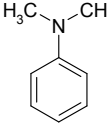
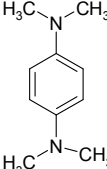
№ п/п	Название	Формула	$M_r$ , г/моль	$pK_a$ / $pK_{BH^+}$	$\log P$	$\mu$ , D	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$V$ , Å <sup>3</sup>	MR, моль/см <sup>3</sup>
1	Фенол		94.11	9.79	1.46	1.40	11.07	90.52	27.75
2	Пирокатехин		110.10	9.26	0.88	2.58	11.71	99.01	29.45

<sup>†</sup> Номера соединений в данной таблице соответствуют нумерации, приведенной в таблице 3.

<sup>‡</sup> Экспериментальные и расчетные значения из базы данных DrugBank Version 4.1

3	Резорцин		110.10	9.20	0.80	1.53	11.71	99.01	29.45
4	Гидрохинон		110.10	9.85	0.59	0	11.71	99.03	29.45
5	o-Аминофенол		109.13	9.71/ 4.74	0.44	1.86	12.42	101,51	32.45
6	m-Аминофенол		109,13	9.87/ 4.17	0,84	2.47	12,42	101,47	32,45
7	p-Аминофенол		109.13	10.45/ 5.45	- 0.29	2.49	12.42	101,45	32.45
8	o-Нитрофенол		139.12	7.04	1.79	3.10	12.91	113.53	35.08
9	m-Нитрофенол		139.12	8.16	2.00	3.90	12.91	113.45	35.08
10	p-Нитрофенол		139.12	6.96	1.91	5.05	12.91	113.43	35.08
11	Пиридин		79.11	5.23	0,65	2.20	9.73	82,7	23.84
12	Хинолин		129.16	4.94	2.06	2.25	17.00	116,8	40.29
13	Индол		117.15	-2.40	2.14	2.11	14.49	101,9	38.20
14	N,N-диметил- <i>n</i> -аминопиридин		122.17	-	1,34	3.17	15,30	120,6	38,70
15	2-метилпиридин		93,13	5,97	1,10	1,72	11,56	98,9	33,17
16	2-этилпиридин		107,16	5,90	1,72	1,67	13,40	115,5	33,90
17	2,6-диметилпиридин		107,16	6,60	1,65	1.52	13.50	115,2	34,00
18	Анилин		93,13	4,58	0,94	1,48	11.79	91,7	30.76
19	<i>n</i> -Метиланилин		107,15	5,12	1,39	1.27	13.62	108,0	35.80



20	<i>n</i> -Фенилендиамин		108,14	6,08	0,48	0,02	13,14	94,0	35,46
21	<i>N,N</i> -диметиланилин		121,18	5,15	2,31	1,58	15,46	127,4	40,49
22	<i>N,N,N',N'</i> -Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин		164,25	6,35	2,08	0,05	20,48	165,4	54,92

В работе использовали модель, базирующуюся на линейном отношении энергии сольватации (ЛОЭС) [255]. В соответствии с этой моделью зависимость между логарифмом фактора удерживания ( $\log k$ ) и параметрами, характеризующими свободную энергию взаимодействия в системе, может быть представлена следующим соотношением:

$$\log k = c + s \pi_2^* + a \alpha_2^H + b \beta_2^H + v V_2, \quad (28)$$

где  $c$  – константа, не зависящая от природы сорбата, коэффициент  $s$  отражает вклад в удерживание полярности и поляризуемости сорбента,  $a$  и  $b$  – способности принимать и отдавать электронную пару при образовании водородной связи,  $v$  – гидрофобности неподвижной фазы;  $\pi_2^*$ ,  $\alpha_2^H$ ,  $\beta_2^H$ ,  $V_2$  – дескрипторы, характеризующие соответствующие свойства сорбата.

В табл. 6 приведены сольватохромные параметры для тестовых сорбатов [256, 257].

Таблица 6. Некоторые сольватохромные параметры для тестовых сорбатов.

Название	$\pi_2^*$	$\alpha_2^H$	$\beta_2^H$	$V_2/100$
Фенол	0.72	0.61	0.33	0.536
Резорцин	1	1.1	0.58	0.834
Гидрохинон	1	1.16	0.6	0.834
<i>o</i> -Аминофенол	0.78	0.58	0.4	0.607
<i>m</i> -Аминофенол	0.78	0.58	0.4	0.607
<i>n</i> -Аминофенол	0.73	0.58	0.4	0.607
<i>o</i> -Нитрофенол	1.05	0.05	0.37	0.665
<i>m</i> -Нитрофенол	1.06	0.69	0.23	0.665
<i>n</i> -Нитрофенол	1.01	1	0.23	0.665
Пиридин	0.87	0	0.64	0.47
Хинолин	0.92	0	0.64	0.732
Индол	1.12	0.44	0.22	0.948
2-метилпиридин	0.84	0	0.67	0.568
2-этилпиридин	0.61	0	0.6	0.632
2,6-диметилпиридин	0.8	0	0.76	0.834
Анилин	0.73	0.26	0.5	0.562

<i>Продолжение табл. 6</i>				
<i>n</i> -Метиланилин	0.69	0	0.51	0.66
<i>n</i> -Фенилендиамин	1.46	0.62	1	1.062
<i>N,N</i> -диметиланилин	0.9	0	0.43	0.752
<i>N,N,N',N'</i> -Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	1.8	0	0.86	1.465

Параметры полярности Димрота-Рейхардта  $E_N^T$  для водно-ацетонитрильных растворов приведены в табл. 7 [30, 258].

Таблица 7. Параметры полярности Димрота-Рейхардта для водно-ацетонитрильных растворов

CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O v/v	$E_N^T$
75:25	0.72
70:30	0.73
65:35	0.74
60:40	0.75
55:45	0.76
50:50	0.77
45:55	0.78
40:60	0.79
35:65	0.80
30:70	0.81

#### **Расчетные формулы хроматографических параметров [250]**

Удерживаемый объем  $V_R$  рассчитывали по формуле:

$$V_R = t_R \cdot F, \quad (29)$$

где  $t_R$  – время удерживания вещества, мин.;  $F$  – объемная скорость подвижной фазы, мл/мин.

Фактор удерживания  $k$  рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (30)$$

где  $t_0$  – время удерживания несорбируемого вещества, мин.

Селективность разделения двух веществ  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{k_i}{k_j} \quad (31)$$

где  $k_i$  и  $k_j$  – факторы удерживания пары веществ.

Сорбционное равновесие в хроматографической системе описывается известным уравнением химической термодинамики [2]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (32)$$

где  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  – изменение свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответственно.

Зависимость изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  от константы распределения  $K_c$  сорбата между подвижной объемной и сорбционной поверхностной фазами описывается следующим уравнением [259]:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (33)$$

При этом, константа распределения сорбата  $K_c$  связана с фактором удерживания соотношением [259]:

$$K_c = k/\varphi \quad (34)$$

где  $k$  – фактор удерживания,  $\varphi$  – фазовое отношение в хроматографической колонке.

Тогда, зависимость фактора удерживания от температуры можно записать в следующем виде [2]:

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} + \ln \varphi, \quad (35)$$

где  $k$  – фактор удерживания,  $\varphi$  – фазовое отношение в хроматографической колонке,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Фазовое отношение в хроматографической колонке определяли по формуле [259]:

$$\varphi = \frac{V_S}{V_M}, \quad (36)$$

где  $V_S$  и  $V_M$  – объемы неподвижной и подвижной фазы соответственно.

Термодинамический компенсационный эффект выражается уравнением [2]:

$$\Delta H = \beta \Delta S + \Delta G_\beta, \quad (37)$$

где  $\Delta G_\beta$  – изменение свободной энергии взаимодействия при температуре компенсации  $\beta$ .

Оптимальную скорость подвижной фазы определяли по кривой Ван-Димтера, построенной для пиридина, анилина и *n*-аминофенола при 45°C и объемном соотношении  $CH_3CN:H_2O$  40:60.

Число теоретических тарелок ( $N$ ) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке, ( $H$ ) исследуемой хроматографической колонки определяли по следующим формулам:

$$N = 5,454 \cdot \left( \frac{t_R}{\tau_{1/2}} \right)^2, \quad (38)$$

$$H = \frac{L}{N}, \quad (39)$$

где  $t_R$  – время удерживания сорбата, мин;  $\tau_{1/2}$  – ширина пика на половине высоты в единицах времени, мин;  $L$  – длина колонки, мм.

Зависимости ВЭТТ от объемной скорости подвижной фазы для колонки с ультрадисперсным алмазом, полученные по пиридину, анилину и *n*-аминофенолу при температуре колонки 45°C, приведены на рис. 15.

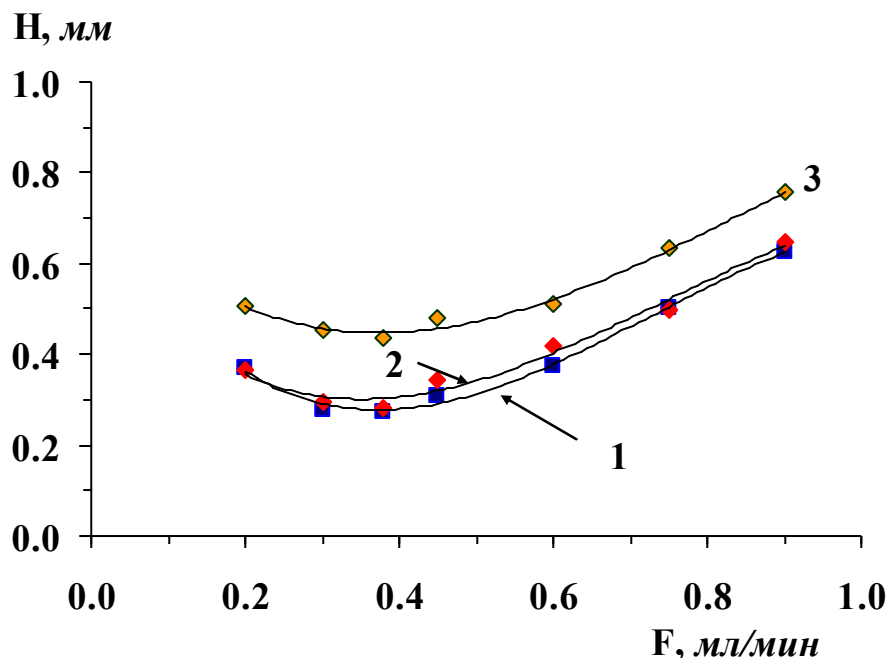


Рис. 15. Зависимость ВЭТТ (H) от объёмной скорости подвижной фазы ( $CH_3CN:H_2O$  40:60) при  $T_c = 45^\circ C$  для колонки с пористым микродисперсным детонационным наноалмазом: 1–пиридин, 2 – анилин, 3 – *n*-аминофенол.

Из полученных данных (рис. 15) следует, что  $F_{opt}=0,38-0,4$  мл/мин для используемой колонки с пористым микродисперсным детонационным наноалмазом. Рабочая скорость, при которой проводились эксперименты,  $F_{раб} = 0,5$  мл/мин.

## 2.10. Адсорбция водо- и жирорастворимых витаминов в статическом режиме

*Методика.* Адсорбцию в статическом режиме осуществляли путем встряхивания изучаемого раствора (с концентрацией витамина  $C_0$ ) с сорбентом при температуре 25 °С в течение времени, требуемого для установления адсорбционного равновесия (180 мин), когда концентрация сорбата не изменяется, и определяли концентрацию вещества  $C$ , оставшегося неадсорбированным. Адсорбцию  $a$  вычисляли по формуле (22).

Степень извлечения  $R_0$  рассчитывалась по следующей формуле [157]:

$$R_0 = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (40)$$

где  $C_0$  - концентрация витамина в исследуемом растворе до контакта с сорбентом, моль/л;  $C$  - концентрация витамина в равновесном растворе после контакта с сорбентом, моль/л.

## 2.11. Адсорбция водо- и жирорастворимых витаминов в динамическом режиме

*Методика.* Адсорбцию витаминов в динамическом режиме измеряли путем пропускания порциями по 5-10 мл раствора каждого витамина через слой сорбента, отбирая при этом аликвоты по 1 мл. Определив концентрации витаминов ( $C_i$ ) методом ВЭЖХ строили зависимости относительной концентрации  $C_i/C_0$  от объема пропущенного раствора (динамические выходные кривые концентрирования). На основании полученных данных определяли объем  $V_R$ , мл (объем, при котором текущая концентрация витамина в растворе достигает 50 % от его концентрации в исходном растворе  $C_0$ ) и динамическую емкость (ДЕ) сорбента (площадь над динамической выходной кривой), моль/г [157].

$$ДЕ = \frac{C_0 \cdot V_R}{m \cdot 1000} \quad (41)$$

где  $C_0$  – концентрация витамина в исходном растворе, моль/л;  $V_R$  – объем, при котором текущая концентрация аналита в растворе достигает 50 % от его концентрации в исходном растворе, мл;  $m$  – масса сухого сорбента, г.

## 2.12. Твердофазная экстракция водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы

*Аппаратура.* Для твердофазной экстракции (ТФЭ) использовали перистальтический насос Portlab 810. Концентрацию витаминов определяли хроматографическим методом на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония) с двумя насосами, укомплектованном спектрофотометрическим детектором. Использовали колонку размером 50×4 мм из нержавеющей стали, заполненную частицами пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ООО «Алит», Киев, Украина) и стальную хроматографическую колонку Synergi Hydro-RP 150×2 мм (Phenomenex, США), предколонку Security Guard Cartridges Silica 4×2,0 мм (Phenomenex, США).

*Реактивы и растворители.* Использовали ацетонитрил класса HPLC (Panreac), этанол 96 % (Реахим), изопропанол класса HPLC (LiChrosolv), деионизованную воду (деионизатор Portlab D-301). Использовали стандартные образцы («Sigma», США) следующих витаминов: рибофлавин ( $B_2$ ), никотинамид ( $B_3$ , PP), пиридоксина гидрохлорид ( $B_6$ ), цианокобаламин ( $B_{12}$ ), ретинола ацетат (A), холекальциферол ( $D_3$ ), токоферола ацетат (E).

Для проведения твердофазной экстракции использовали коммерческие картриджи Strata Traditional C18-E (200 mg, Phenomenex, США), Strata-X (200 mg, Phenomenex, США), Strata Traditional NH2/WAX (200 mg, Phenomenex, США), Strata Traditional CN (200 mg, Phenomenex, США) и сорбенты Силохром 120, SiO<sub>2</sub>-PVP-4 (силикагель, модифицированный поливинилпирролидоном), сверхсшитый полистирол Purosep-200, MN-202, MN-270,

активированный уголь БАУ-II, пористый микродисперсный детонационный наноалмаз (ПМДН). Картриджи с сорбентами готовили следующим образом: 200 мг сорбентов для ТФЭ (Силохром 120; SiO<sub>2</sub>-PVP-4; сверхсшитый полистирол Purosep-200, MN-202, MN-270; углеродные сорбенты БАУ-II, ПМДН) помещали в полипропиленовые трубки (диаметр 8,2 мм, длина 75 мм), промывали 10 мл этанола и 5 мл деионизованной воды.

*Методика ТФЭ водорастворимых витаминов.* Готовили модельные растворы индивидуальных определяемых соединений (витаминов В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub>) с концентрацией ~ 2–5 мМ. Для этого растворяли навеску водорастворимого витамина в воде. В случае изучения влияния органического модификатора на адсорбцию витамина к полученному водному раствору добавляли определенный объем органического модификатора (ацетонитрил, этанол, изопропанол). Методом ВЭЖХ определяли концентрацию витамина в приготовленном растворе. Значения площадей пиков использовали для последующего расчёта коэффициентов концентрирования витаминов.

Далее кондиционировали концентрирующий патрон 3 мл раствора (ПФ), из которого сорбировали витамин. Пропускали определенный объем приготовленного модельного раствора водорастворимого витамина через слой сорбента со скоростью ~0,5 мл/мин. Элюировали адсорбированные витамины раствором CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (в объемном соотношении 30:70 и 90:10), этиловым спиртом, а также смесями C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН H<sub>2</sub>O (в соотношениях 70:30, 80:20, 90:10).

Расчет коэффициента концентрирования сорбата проводили по следующей формуле [10]:

$$K = \frac{q_{\text{микр}}}{q_{\text{осн}}} \bigg/ \frac{q'_{\text{микр}}}{q'_{\text{осн}}} \quad (42)$$

где  $q_{\text{микр}}$  и  $q'_{\text{микр}}$  – количество микрокомпонента до и после концентрирования (т.е. в исходной пробе и в концентрате соответственно);  $q_{\text{осн}}$  и  $q'_{\text{осн}}$  – количество основного компонента до и после концентрирования.

*Методика ТФЭ жирорастворимых витаминов.* Индивидуальные растворы известной концентрации (модельные растворы) определяемых соединений (витаминов А, D<sub>3</sub>, Е) готовили с концентрацией ~ 2–5 мМ. Для этого навеску жирорастворимого витамина растворяли в *i*-пропанол. К растворенному витамину добавляли H<sub>2</sub>O в таком количестве, чтобы объемный состав растворов *i*-пропанол : H<sub>2</sub>O составлял 50:50, 40:60, 35:65, 30:70. Методом ВЭЖХ определяли содержание витамина в приготовленном растворе. Значения площадей хроматографических пиков использовали для последующего расчёта коэффициентов концентрирования витаминов. Кондиционировали картридж (концентрирующий патрон) 3 мл раствора *i*-пропанол : H<sub>2</sub>O в том объемном соотношении,

при котором далее сорбировали витамин. Пропускали определенный объем приготовленного модельного раствора жирорастворимого витамина через слой сорбента со скоростью ~1,5 мл/мин. Элюировали адсорбированные витамины изопропиловым спиртом (0,2 мл, 0,4 мл, 0,6 мл, 0,8 мл и 1 мл).

### 2.13. Математическая обработка результатов

Математическую обработку результатов проводили с помощью приемов математической статистики [250].

Рассчитанные параметры:

- среднее арифметическое значение измерений величины  $x$  из результатов  $n$  (в работе проводили не менее 3 определений):

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum X_i \quad (43)$$

- среднее квадратичное отклонение, характеризующее разброс данных относительно среднего арифметического значения измеряемой величины:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (44)$$

- доверительный интервал среднего значения измеряемой величины:

$$\Delta \bar{X} = \frac{S}{\sqrt{n}} \cdot t(P, f) \quad (45)$$

где  $t(P, f)$  – коэффициент нормированных отклонений (критерий Стьюдента) при числе степеней свободы  $f = (n-1)$  и вероятности  $P = 0,95$ .

- средняя относительная случайная погрешность, являющаяся оценкой воспроизводимости измерений, отражающая близость друг к другу результатов последовательно проводимых измерений:

$$Q = \left( \frac{\Delta \bar{X}}{\bar{X}} \right) \cdot 100\% \quad (46)$$

- окончательный результат для измеряемой величины:

$$a = \bar{X} \pm \Delta \bar{X} \quad (47)$$

## ГЛАВА 3. Химия поверхности и адсорбционные свойства пористого микродисперсного детонационного наноалмаза

### 3.1. Характеристика поверхности ПМДН. Структурный анализ

#### 3.1.1. Исследование поверхности ПМДН методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного микроанализа

Фазовый анализ исследуемого образца ПМДН проводили с использованием метода рентгеновской порошковой дифрактометрии (РД). На рис. 16 показаны результаты измерений РД образца ПМДН.

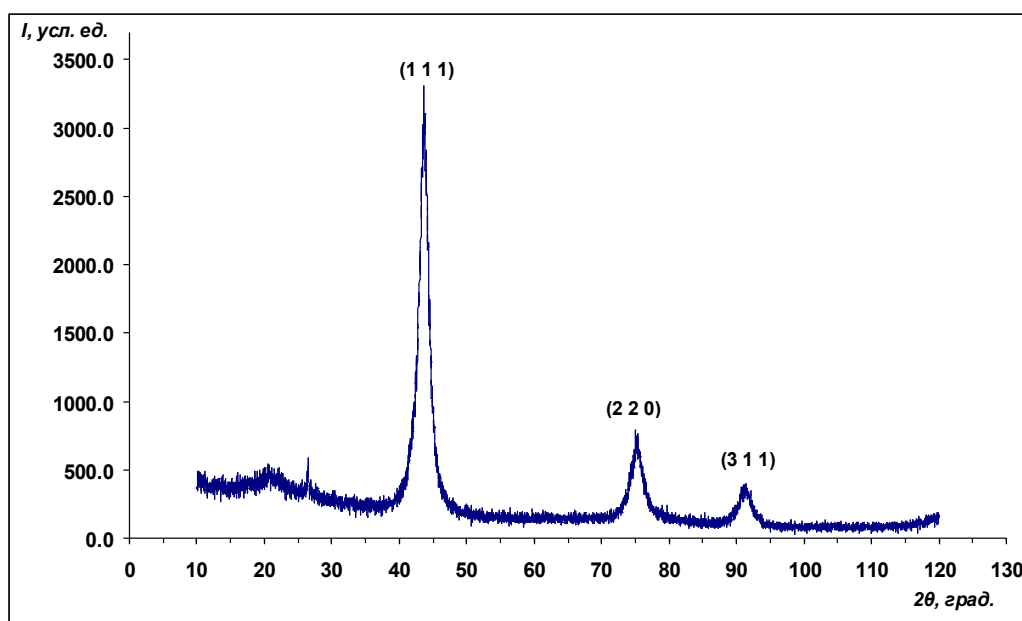


Рис. 16. Дифрактограмма порошка детонационного наноалмаза, полученная методом рентгеноструктурного анализа.

Из представленной на рис. 16 дифрактограммы следует, что образец содержит алмазную решетку (№ 00-006-0675 в базе данных ICDD). Дифракционные пики, присутствующие на рис. 16, и справочная информация из базы данных ICDD по решеткам алмаза приведены в табл. 8.

Таблица 8. Положения и интенсивности дифракционных пиков образца ПМДН в сравнении со справочными данными для решётки алмаза.

ПМДН				Соответствие в базе данных ICDD	
				00-006-0675 (алмаз)	
Номер отражения	Атомная плоскость с индексами Миллера h, k и l	2θ, град	I, отн. ед.	2θ, град	I, отн. ед.
1	(1 1 1)	43.6	100	43.9154	100
2	(2 2 0)	75.4	23	75.3016	25
3	(3 1 1)	91.46	12	91.4951	16



На рис. 16 наблюдается 3 дифракционных максимума (рефлекса) ( $2\theta = 43.84, 75.4, 91.46$ ), соответствующих кристаллографическим плоскостям (111), (220) и (311) [95] (Powder Diffraction File. JCPDS - International Centre for Diffraction Data, American Society for Testing and Materials (ASTM), USA, N 6-0675 (1977)) кубической кристаллической решетки алмаза. Следовательно, исследуемый образец является алмазом. Посторонних фаз не выявлено.

С применением метода сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScore были получены микрофотографии порошка ПМДН (рис. 17).

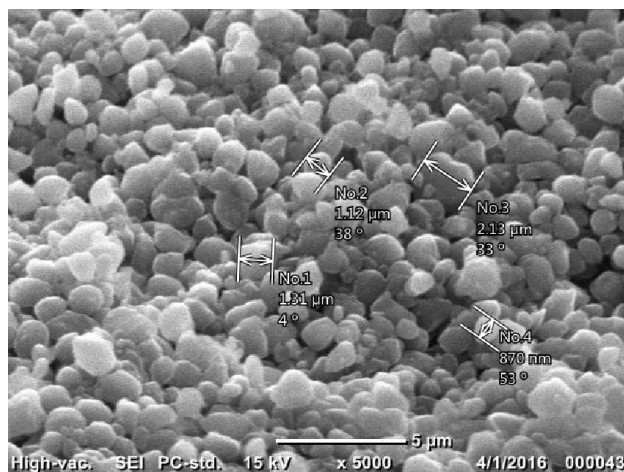


Рис. 17. Фотография порошка ПМДН при  $\times 5000$  увеличении, полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 6000 NeoScore оснащен энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-230, что позволило провести определение неорганических примесей на поверхности исследуемого образца ПМДН. В микроанализе, интенсивность характеристического рентгеновского излучения, является аналитическим сигналом исследуемого образца. Эти сигналы дают отклик на фоне, образующемся непрерывным спектром. При выбивании электронов с внутренней оболочки атома-мишени, высокоэнергетическими электронами направленного пучка, возникает характеристическое излучение, которое является показателем перехода атома из возбужденного в основное состояние. Каждый элемент имеет свои частоты энергии переходов между внутренними уровнями, которые перекрываются с областью рентгеновского излучения. Также каждый элемент имеет определённый набор характеристических линий, относительная интенсивность которых определяется вероятностью соответствующего перехода.

В данной работе получены линейчатые характеристические спектры рентгеновского излучения с использованием ЭДС детектора, которые позволяют судить о наличии тех или иных элементов на поверхности исследуемых образцов [260]. Был проведен анализ 4

образцов 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).

На рис. 18 приведен спектр, полученный для образца ПМДН-1. В спектре имеются линии характеристического рентгеновского излучения, которые соответствуют таким элементам, как С, О, N, Fe, Cr, Al, P, Si, Ti, Na, Cl, S.

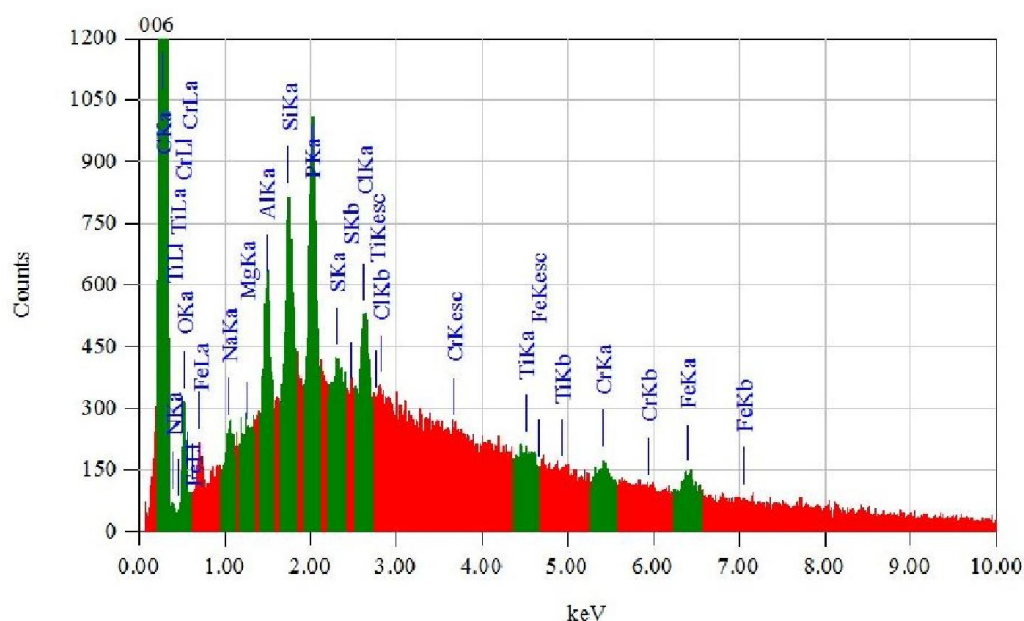


Рис. 18. Характеристический спектр излучения образца ПМДН-1, полученный с применением энергодисперсионного рентгеновского анализатора EX-230.

Примеси азота и водорода свидетельствуют о том, что, во время короткого периода образования ПМДН поверхностные атомы углерода не успевают стабилизироваться, замкнув все свои связи внутри формирующейся кристаллической решетки алмаза. Одну или две связи они образуют с другими элементами взрывчатых веществ — водородом, азотом, кислородом [121]. Соотношение содержания таких элементов зависит от условий химической обработки окислительными системами на основе азотной кислоты, а также органическими растворителями. Наличие Mg и Al может быть обусловлено составом подложки, на которой проводилось исследование образца в ходе сканирующей электронной микроскопии. Исследуемые образцы обладают активной развитой поверхностью, способной сорбировать примеси из раствора. Поэтому линии в характеристическом спектре примесей кремния, фосфора, натрия, серы, железа и хлора, можно объяснить жесткостью воды, которую используют в технологической очистке ПМДН. Пики примесей металлов и хлора являются характерными для образцов, прошедших очистку соляной кислотой [104], т.к.

очистка от примесей в этих условиях представляет большую сложность и выполняется с трудом [261].

Спектры, полученные с ЭДС детектором, для обработанных образцов ПМДН-2, ПМДН-3 и ПМДН-4 приведены на рис. 19-21.

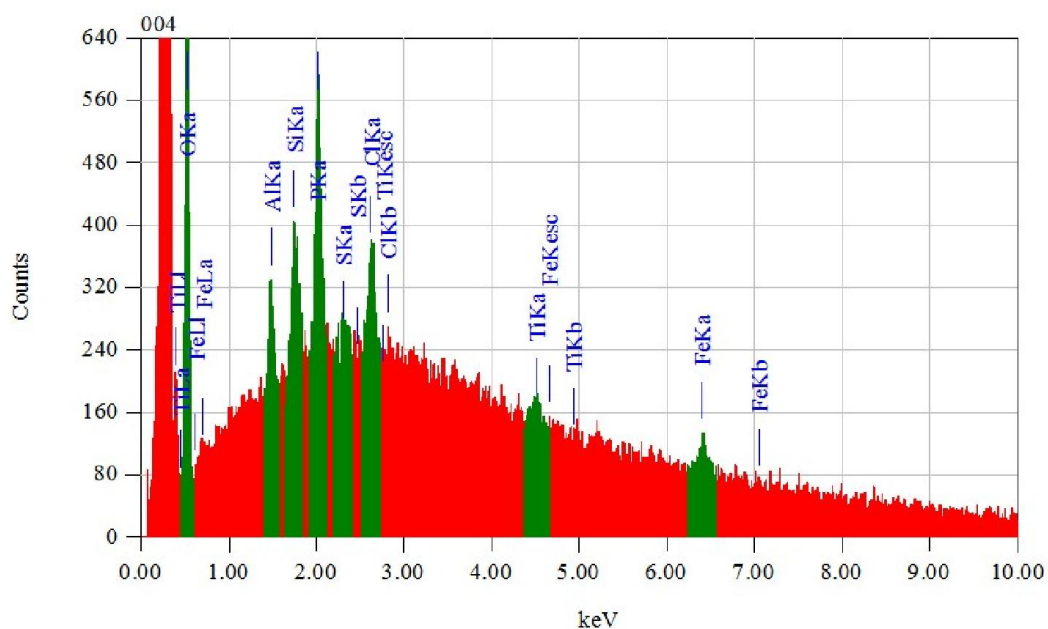


Рис. 19. Характеристический спектр излучения образца ПМДН-2, полученный с применением энергодисперсионного рентгеновского анализатора EX-230.

Образец ПМДН-2 был обработан фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М. Спектр для этого образца приведен на рис. 19. По сравнению со спектром исходного образца (рис. 18) в спектре ПМДН-2 отсутствует линия  $K_{\alpha}$  атома натрия. Это может быть связано с тем, что ионы натрия вытесняются с поверхности образца ионами ортофосфорной кислоты. Интенсивность других характеристических линий в спектре остается в среднем аналогичной интенсивности в спектре исходного образца ПМДН-1.

Образец ПМДН-3, спектр которого представлен на рис. 20, был обработан раствором 0,01 М соляной кислоты. В спектре так же отсутствует линия  $K_{\alpha}$  натрия, как и в спектре образца ПМДН-2. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что натрий на поверхности ПМДН находится в ионной форме и способен вытесняться с поверхности образца ионами, образованными кислотами. При этом интенсивность сигнала, отвечающего хлору, значительно возросла, тогда как интенсивность пика фосфора понизилась практически до уровня фона. Можно предположить, что имеющийся в образце фосфор входил в состав определенных ионов (например, фосфат-анион) и был вытеснен ионами соляной кислоты (хлорид-анионами).

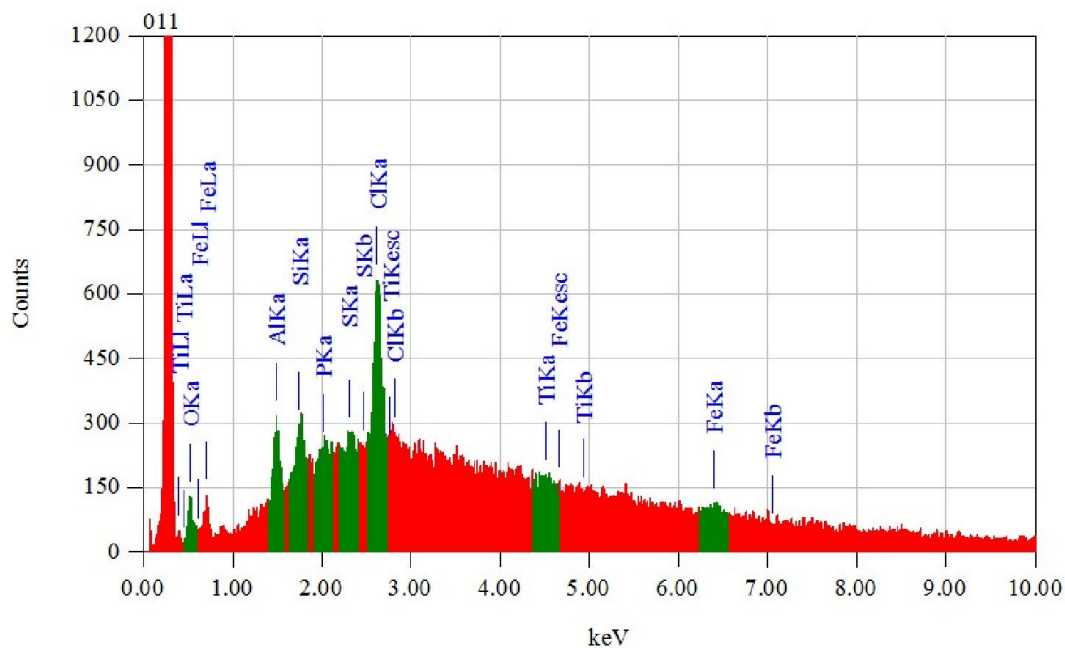


Рис. 20. Характеристический спектр излучения образца ПМДН-3, полученный с применением энергодисперсионного рентгеновского анализатора EX-230.

Образец ПМДН-4 был обработан гидроксидом калия 0,01 М. На рис. 21 приведен характеристический спектр излучения, полученный для этого образца. Из анализа спектра следует, что по сравнению с образцами ПМДН-1, ПМДН-2 и ПМДН-3 в этом спектре появляются линии характеристического рентгеновского излучения, принадлежащие калию и кальцию.

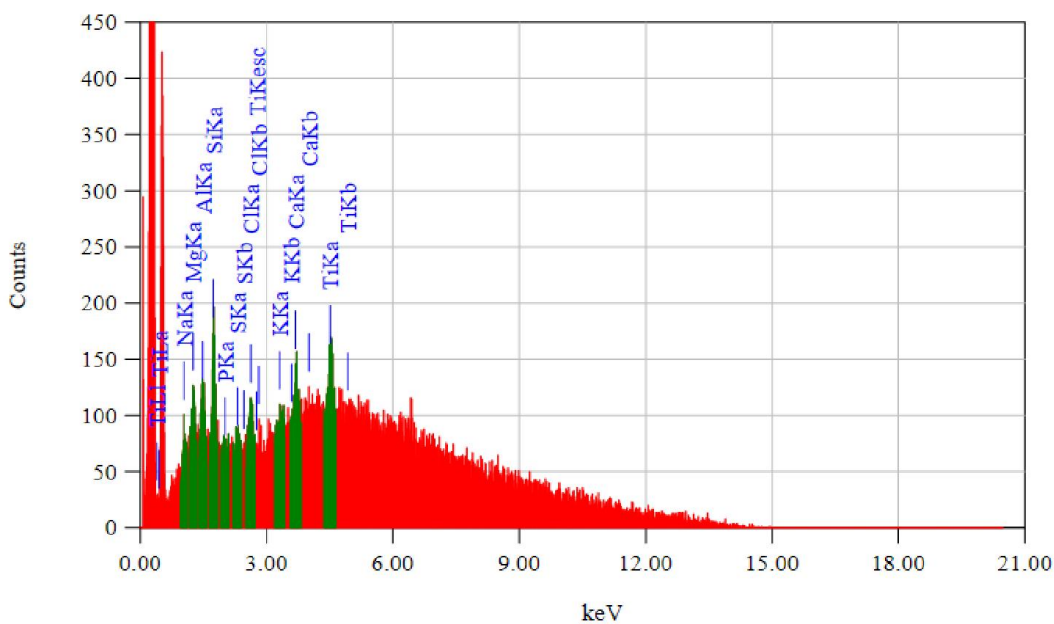


Рис. 21. Характеристический спектр излучения образца ПМДН-4, полученный с применением энергодисперсионного рентгеновского анализатора EX-230.

Наличие примесей кальция может быть связано с тем, что при синтезе гидроксида калия используют соли кальция. Гидроксид калия получают взаимодействием карбоната кальция с гидроксидом калия, после чего фильтрат упаривают в никелевых реакторах под вакуумом. В итоге часть соединений кальция остаётся в готовом продукте [262]. Кроме того, в спектре образца ПМДН-4 по сравнению с ПМДН-1 наблюдается уменьшение интенсивностей линий фосфора и хлора. Это, вероятно, может быть связано с тем, что фосфор и хлор на поверхности ПМДН находятся в составе некоторых ионов (например, фосфат-анионов или хлорид-анионов) и обработка поверхности ПМДН раствором щелочи приводит к вытеснению этих ионов с поверхности образца.

Таким образом, результаты ЭДС анализа свидетельствуют о большом количестве примесей на поверхности исходного образца ПМДН. Обработка кислотами или щелочами оказывает влияние на химический состав поверхности. В частности, обработка образца кислотами привела к очистке поверхности исследуемого ПМДН от примесей Na, P, S.

### 3.1.2. Изучение пористой структуры и удельной поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота

Зависимости объёма, адсорбированного и десорбированного азота от относительного давления представлены на рис. 22.

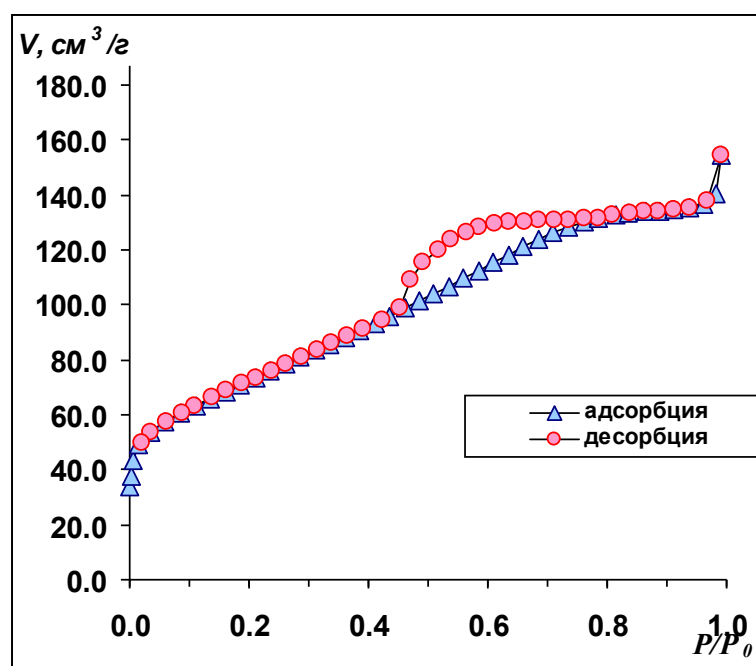


Рис. 22. Изотерма низкотемпературной ( $T=77$  К) адсорбции и десорбции азота на поверхности ПМДН.

Для исследованного образца ПМДН изотерма низкотемпературной адсорбции азота соответствует IV типу по классификации IUPAC (типична для мезопористых материалов) [263, С. 9-12]. Наличие петли гистерезиса свидетельствует о капиллярной конденсации азота в объеме пор адсорбента, что указывает на наличие мезопор. Вертикальный загиб изотермы вблизи относительного давления  $P/P_0=1$  указывает на наличие макропор в образце ПМДН.

Размеры пор исследуемого образца ПМДН можно оценить по кривым распределения пор по размерам. На рис. 23 приведены дифференциальная (кривая 1) и интегральная (кривая 2) зависимости распределения пор по размерам для исследуемого образца ПМДН. По максимуму на дифференциальной кривой зависимости распределения пор по размерам можно судить о преобладании в образце пор со средним диаметром 3,9 нм.

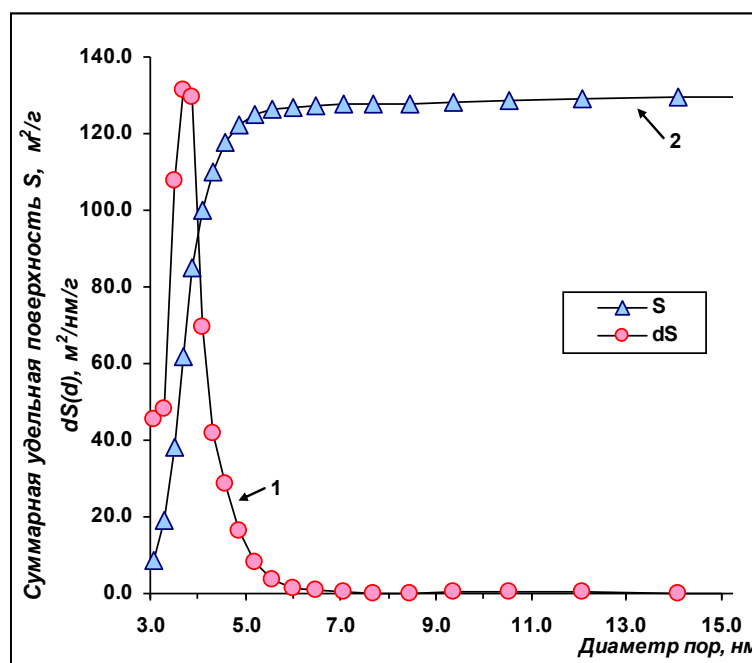


Рис. 23. Дифференциальная (1) и интегральная (2) кривые распределения пор по размерам для исследованного исходного образца ПМДН.

В табл. 9 приведены структурные параметры исследованного ПМДН, рассчитанные разными методами: БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЕТ, Brunauer-Emmett-Teller)), БДХ (метод Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН, Barret-JoynerHalenda)) и t-методом ДеБура и Липпенса (t-plot method DeBoer-Lippens).

Из данных, представленных в табл. 9, следует, что рассчитанные разными методами (БЕТ и ВЖН) величины удельной поверхности ПМДН не совпадают. Такая разница в значениях удельной поверхности может быть объяснена ограничениями каждого метода: в методе БЕТ не учитывается вклад микропор, в то время как в методе ВЖН максимальный определяемый размер пор зависит от точности прибора [263].

Таблица 9. Результаты обработки данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, разными методами.

Общий объем пор	
Объем пор, диаметром $d < 254,6$ нм при $P/P_0 = 0.99242$ (максимальное $P/P_0$ )	0.24 см <sup>3</sup> /г
Метод ВЕТ	
Удельная поверхность, $S_{ВЕТ}$	258 м <sup>2</sup> /г
Метод ВЈН <sup>1</sup>	
Площадь поверхности пор <sup>2</sup> , $S_{ВЈН}$	131 м <sup>2</sup> /г
Объем пор <sup>2</sup> , $V_{ВЈН}$	0.16 см <sup>3</sup> /г
Диаметр пор <sup>2</sup> , $d_{ВЈН}$	3.9 нм
V-t метод <sup>3</sup>	
Внешняя площадь поверхности <sup>4</sup>	225 м <sup>2</sup> /г
Объем микропор, $V_{v-t}$	0.01 см <sup>3</sup> /г
Площадь микропор <sup>5</sup> , $S_{v-t}$	33.2 м <sup>2</sup> /г

<sup>1</sup> исследование мезопор;

<sup>2</sup> исследование десорбционной ветви изотермы;

<sup>3</sup> исследование микропор;

<sup>4</sup> площадь поверхности пор, больших микропор;

<sup>5</sup>  $S_{micro} = S_{ВЕТ} - S_{ext}$

График ВЕТ линеен в диапазоне относительных давлений от 0.08 до 0.24  $P/P_0$  ( $R^2=0.999$ ), что говорит о хорошей применимости модели ВЕТ для расчёта удельной поверхности такого образца. Кроме того, значение константы  $C$  ( $C=150$ ) говорит о применимости метода ВЕТ к полученным экспериментальным данным и является критерием правильности определения удельной поверхности.

Большинство пор не превышает размера 4 нм, что входит в интервал корректности определения (от ~2 до ~50 нм) размеров мезопор. В этом интервале можно применять уравнение Кельвина, которое используется в модели ВЈН, при допущении, что все поры цилиндрические. Это предположение может внести некоторую погрешность в оценку распределения пор по размерам для исследуемого образца. Тем не менее, известно, что метод ВЈН успешно применяется практически для всех типов пористых материалов. Кроме того, для расчета использовалась десорбционная ветвь изотермы, которая во многих случаях является предпочтительнее, т.к. оказывается ближе к термодинамическому равновесию.

Таким образом, удельная поверхность исследуемого образца составляет 258 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.16 см<sup>3</sup>/г, а средний диаметр пор – 3.9 нм.

### 3.1.3. ИК-спектроскопия поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза

Из литературы известно, что на поверхности ультрадисперсного детонационного алмаза содержится большое число различных функциональных групп [122]. Полученные путем детонационного синтеза наноалмазные частицы проходят несколько этапов жесткой химической обработки с целью удаления неалмазных форм углерода и примесей на поверхности. Это приводит к образованию различных функциональных групп на поверхности частиц УДА. Адсорбционные свойства сорбентов на основе УДА будут определяться, в том числе, природой и количеством данных поверхностных групп.

ИК-спектроскопия является достаточно информативным и широко используемым методом изучения поверхности УДА [122, 123, 125].

На рис. 24 представлен ИК-спектр поглощения поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, расшифровка которого позволяет извлечь информацию о химии поверхности данного сорбента. ИК-спектр был снят в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ , которая является наиболее информативной для УДА [122, 123, 125].

Наличие в спектре полосы поглощения в области  $3800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  характерно для валентных колебаний гидроксильных групп (максимум полосы в области  $3700\text{ см}^{-1}$ ). Также эта полоса может быть отнесена к структурным гидроксильным группам поверхности и объема твердого тела, а также к адсорбированным молекулам воды [4]. При наложении характеристических полос, принадлежащим свободным и вовлеченным в водородные связи гидроксильным группам, а также полос, принадлежащим адсорбированной воде, наблюдается уширение полосы в спектре и возникают трудности при идентификации каждой полосы.

Также полосы поглощения с частотой выше  $3000\text{ см}^{-1}$  могут принадлежать связям олефинового типа. Тогда как полосы с частотой ниже  $3000\text{ см}^{-1}$  алифатическим связям. В ИК-спектре поглощения пористого микродисперсного детонационного наноалмаза можно выделить колебания с максимумом при  $2971\text{ см}^{-1}$ , которые могут свидетельствовать об антисимметричных валентных колебаниях С–Н-связей в группах  $\text{CH}_3$ .



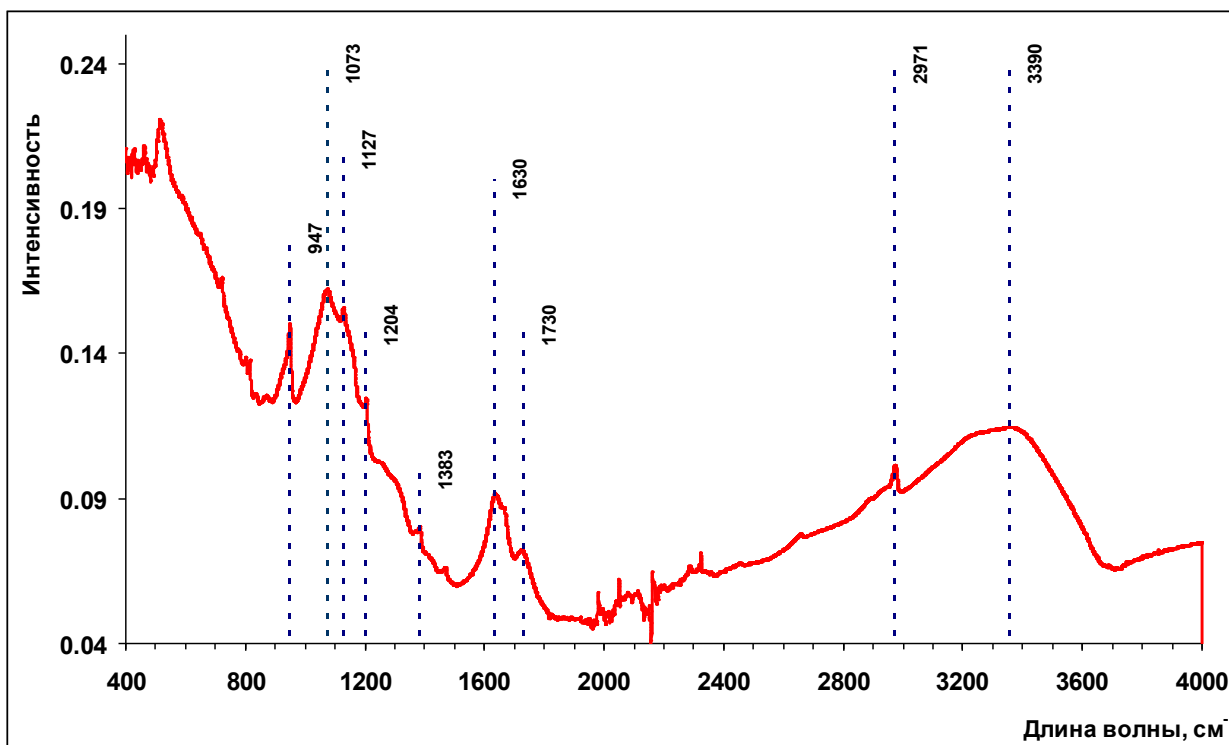


Рис. 24. ИК-спектр поглощения поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза ПМДН-1.

В области  $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$  при измерениях образцов на воздухе проявляется полоса атмосферного  $\text{CO}_2$ . Рядом расположена область поглощения самого алмазного кристалла НПВО  $2300\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ , вследствие чего при съемке слабопоглощающих образцов в этой области возникает относительно сильный шум, который является артефактом и эту область не следует рассматривать при исследовании поверхности ПМДН.

Поглощение в области  $1730\text{--}1705\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре ультрадисперсного алмаза относят, как правило, к валентным колебаниям карбонильной  $\text{C=O}$  группы, которая может входить в состав карбоксильных, сложноэфирных, кетонных и альдегидных групп [193]. Сопряжение с двойной связью или ароматическим кольцом может привести к сдвигу этой полосы в область меньших волновых чисел (до  $1630\text{ см}^{-1}$ ) [264]. Пик с максимумом  $1630\text{ см}^{-1}$  может быть отнесен также и к деформационным колебаниям  $\text{OH}$ -группы.

Полосы поглощения с частотой  $1383\text{ см}^{-1}$  и  $1204\text{ см}^{-1}$  могут принадлежать мостиковой эфирной связи  $\text{C-O-C}$ , а также гидроксильным группам.

Наиболее интересной областью является область в районе  $1150\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , где проявляются полосы поглощения валентных колебаний  $\text{C-O}$ -связей, возмущенных по кислороду, которые могут быть свидетельствовать о присутствии на поверхности гидроксильных групп. Установлено [195], что первичные спирты поглощают в области  $1075\text{--}1010\text{ см}^{-1}$ , вторичные –  $1125\text{--}1075\text{ см}^{-1}$  и третичные –  $1145\text{--}1125\text{ см}^{-1}$ . Сопряжение этих полос приводит к смещению и понижению значений характеристических частот. Таким

образом, полосы при 1073 и 1127  $\text{см}^{-1}$  можно отнести к гидроксильным группам типа первичных и третичных спиртов.

Появление максимума полосы поглощения при 947  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре может принадлежать внеплоскостными (транс-) деформационными колебаниями  $-\text{HC}=\text{CH}-$  групп.

Таким образом, на основании ИК-спектра поглощения пористого микродисперсного детонационного наноалмаза можно предположить наличие на его поверхности следующих групп: метильные, этиленовые, гидроксильные, карбоксильные, эфирные.

Методом ИК-спектроскопии исследовали поверхность образца ПМДН, обработанного раствором  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 при  $\text{pH}=2,7$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). ИК-спектр этого образца представлен на рис. 25.

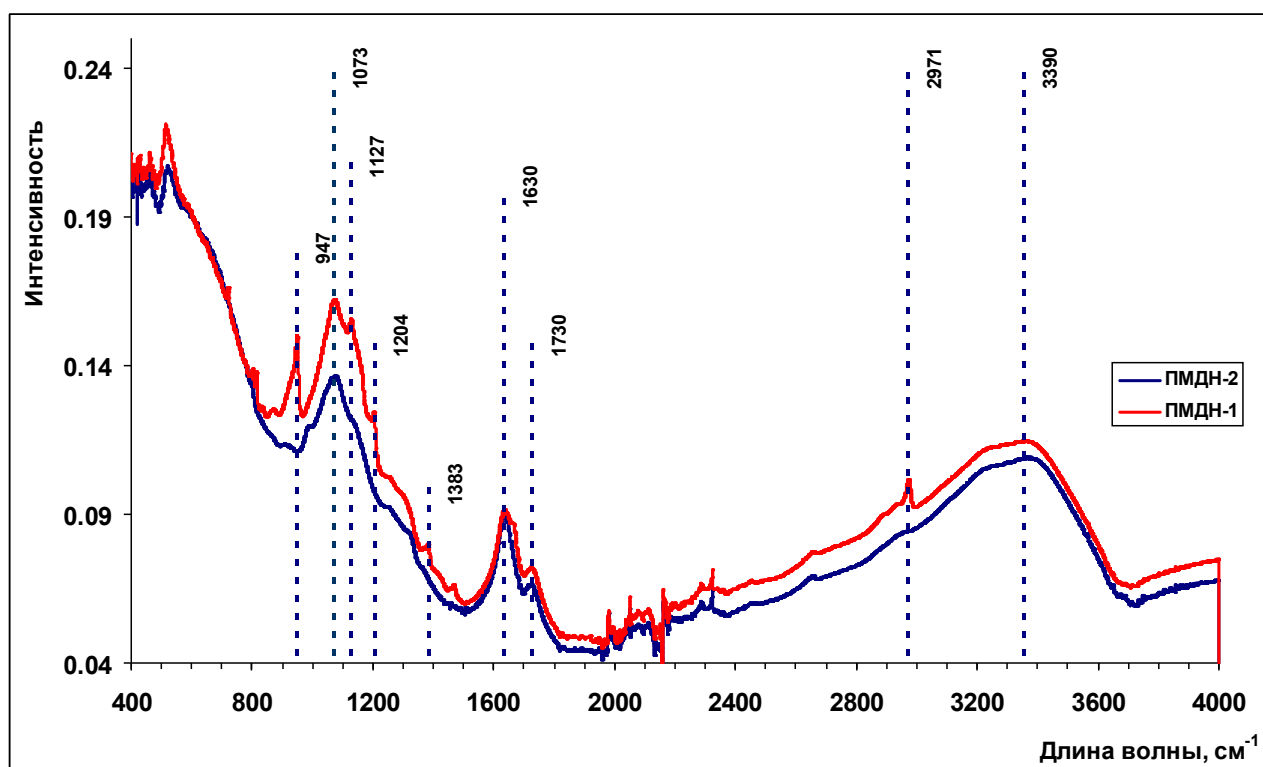


Рис. 25. ИК-спектры поглощения поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза: 1 – исходный образец ПМДН-1, 2 – образец, обработанный раствором  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$  30:70 ( $\text{pH}=2,7$ ), ПМДН-2.

Из рис. 25 следует, что после обработки сорбента раствором  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 при  $\text{pH}=2,7$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) в спектрах исчезают полосы 947  $\text{см}^{-1}$  и 2971  $\text{см}^{-1}$ , что может быть связано с удалением с поверхности сорбента органических веществ, которые могли адсорбироваться во время синтеза и промывки образца. Становятся менее интенсивными полосы 1073  $\text{см}^{-1}$ , 1127  $\text{см}^{-1}$  и 1204  $\text{см}^{-1}$ , которые характеризуют С-О связи. Что может быть связано с частичным гидролизом сложноэфирных групп на поверхности при ее обработке кислотой. Снижается интенсивность полосы в области 3800–3000  $\text{см}^{-1}$ , что можно объяснить

уменьшением количества адсорбированной воды на поверхности ПМДН за счет вытеснения ее с поверхности.

### 3.1.4. Кислотно-основное титрование поверхности наноалмаза. Анионообменная емкость ПМДН

Известно, что поверхность пористого микродисперсного детонационного наноалмаза содержит ряд функциональных групп кислотного и основного характера. Определение количества кислотных и основных групп ПМДН проводили с использованием титриметрического метода анализа. В табл. 10 приведены результаты титрования кислотных (раствором КОН,  $C = 0.0112$  М) и основных групп (раствором HCl,  $C = 0.01$  М). Для титрования использовали 2 навески исходного ПМДН. По результатам анализа было установлено, что количество кислотных и основных групп на поверхности исходных образцов составляет 1,23 и 0,15 групп/нм<sup>2</sup>, соответственно (табл. 10). Обработка образцов кислотой или основанием, а также последовательная обработка кислотой и основанием приводит к изменению количества определяемых групп на поверхности, а именно 0,53 и 0,78 групп/нм<sup>2</sup> кислотных и основных групп, соответственно. Следует отметить, что авторами [139] аналогичным образом было определено количество кислотных групп на поверхности микродисперсного детонационного наноалмаза, которое составило 0,47 групп/нм<sup>2</sup>. Эти результаты близки к значениям, полученным в данной работе [260].

Из данных табл. 10 следует, что обработка образца ПМДН кислотой или основанием, а также последовательная обработка кислотой и основанием приводит к получению воспроизводимых данных. Это может свидетельствовать о достоверности полученных результатов [265] и стабилизации поверхностных свойств ПМДН.

Таблица 10. Результаты кислотно-основного титрования ПМДН.

Образец	$N_{ог}$ , групп/нм <sup>2</sup>	$N_{кг}$ , групп/нм <sup>2</sup>	$N_{\Sigma}$ , групп/нм <sup>2</sup>
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-2')	0.79	0.51	1,30
Обработанный последовательно основанием, а затем кислотой (ПМДН-4)'	0.78	0.51	1,29

$N_{ог}$  - количество основных групп;  $N_{кг}$  - количество кислотных групп;  $N_{\Sigma}$  - суммарное количество групп

Однако, известно, что ПМДН является полиамфолитным ионообменным сорбентом [139]. Обработка таких ионообменников раствором щелочи приводит к переводу кислотных групп на поверхности сорбента в катионную форму. Обработка раствором кислоты, в свою очередь, приводит к переводу катионообменных функциональных групп на поверхности в Н-форму и протонированию основных групп ПМДН. Следовательно, используемая в методе кислота (или щелочь) может расходоваться на титрование как кислотных, так и основных групп поверхности. При этом определенное суммарное количество групп ПМДН остается приблизительно одинаковым (см. табл. 10).

### Титрование методом Бозма

Для определения количества функциональных групп поверхности ПМДН различной кислотности (гидроксильных, лактонных и карбоксильных групп) использовали широко используемый метод Бозма [139]. При обработке образца раствором щелочи лактонные и ангидридные циклы раскрываются, образуя -ОН и -СООН группы. Следовательно, при титровании поверхности образца щелочью определяется суммарное количество карбоксильных и гидроксильных групп, в том числе, образованных лактонными и ангидридными циклами. При обработке образца раствором карбоната натрия 0,011 М и последующем титровании равновесного раствора соляной кислотой 0,01 М в присутствии метилового оранжевого определяли суммарное количество карбоксильных и гидролизированных лактонных групп, а при взаимодействии с гидрокарбонатом натрия 0,011 М и титрованием тем же раствором соляной кислоты определяли количество карбоксильных групп. Результаты, полученные методом Бозма, приведены в табл. 11. Авторами работы [139] также был применен метод титрования по Бозму для определения количества функциональных групп различной кислотности на поверхности детонационного наноалмаза и соотношение карбоксильных и лактонных групп составило 1:1. Эти значения соответствуют результатам, полученным в данной работе (табл. 11).

Таблица 11. Количество различных кислотных групп на поверхности ПМДН-2' (ПМДН-4'), определенных по методу Бозма.

Группы	Количество, групп/нм <sup>2</sup>
Карбоксильные группы	0.10
Лактонные группы	0.08
Гидроксильные группы	0.34

По результатам титрования методом Бозма можно судить о присутствии на поверхности исследуемого ПМДН функциональных групп различной кислотности. 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.

### Анионообменная емкость ПМДН

По результатам кислотно-основного титрования было установлено, что определение количества основных групп на поверхности исходного и обработанных образцов ПМДН с использованием соляной кислоты приводит к получению сильно различающихся значений (0.15 и 0.78 групп/нм<sup>2</sup>). Такая разница может быть связана с тем, что Н<sup>+</sup>, концентрацию которых мы определяем далее титриметрическим методом анализа, расходуется на титрование кислотных групп (перевод катионообменных функциональных групп на поверхности в Н-форму) и основных групп (протонирование основных групп ПМДН). Поэтому для определения количества основных групп на поверхности ПМДН был использован метод ионной хроматографии. Количество основных групп может быть определено путем перевода сорбента в хлоридную форму раствором 10 мМ НСl. Ионы Cl<sup>-</sup>, которые удерживаются на сорбенте по ионообменному механизму соответствует полной анионообменной емкости сорбента [266]. Для определения количества десорбированных хлорид-ионов использовали метод ионной хроматографии и рассчитывали соответствующее количество основных групп. Данные ионохроматографического анализа приведены в табл. 12.

Таблица 12. Количество основных групп ПМДН, определенное методами кислотно-основного титрования и ионной хроматографии.

Ионохроматографический анализ (ПМДН-2', ПМДН-4')	Кислотно-основное титрование ПМДН-1
N <sub>ог</sub> , групп/нм <sup>2</sup>	N <sub>ог</sub> , групп/нм <sup>2</sup>
0.12	0.15

Из приведенных в табл. 12 данных следует, что количество групп, определенных по хлорид-иону, близко к N<sub>ог</sub>, определенных титриметрически на исходном образце. Это подтверждает наше предположение о расходовании кислоты на титрование как кислотных, так и основных групп поверхности. Следовательно, количество основных групп на поверхности ПМДН составляет 0,12-0,15 групп/нм<sup>2</sup>.

## 3.2. Результаты изучения адсорбционных свойств пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в статическом режиме

### 3.2.1. Адсорбция красителей на поверхности ПМДН

Еще одним методом, позволяющим оценить кислотно-основные свойства ПМДН, является адсорбция красителей и индикаторов, обладающих основными или кислотными свойствами.

На рис. 26 приведены изотермы адсорбции красителя кислотного синего антрахинонового (КСА). Высокие значения адсорбции (0,46 ммоль/г) красителя КСА на поверхности ПМДН-1 соответствуют количеству основных групп  $N_{or}=1,09$  групп/нм<sup>2</sup>, что превышает количество групп, определенных методом кислотно-основного титрования (табл. 10).

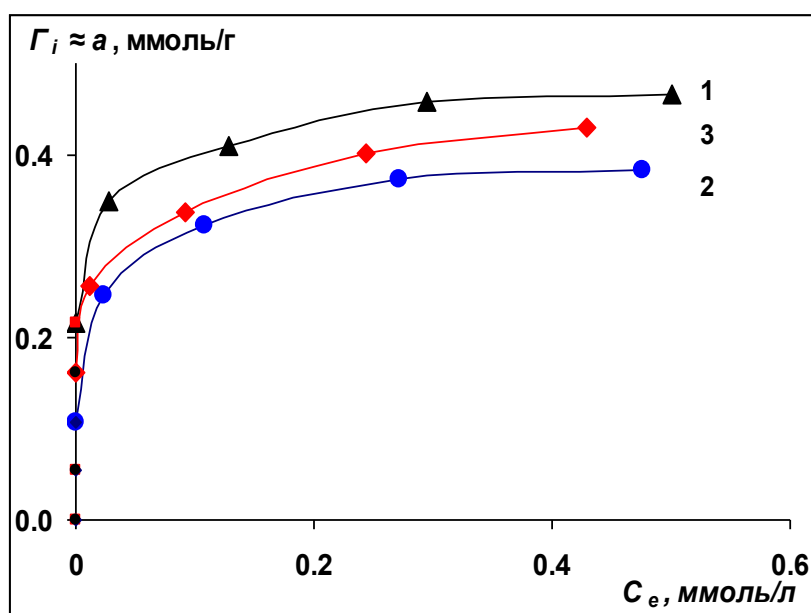


Рис. 26. Изотермы адсорбции кислотного синего антрахинонового на образцах ПМДН: 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония  $1 \cdot 10^{-5}$  М (ПМДН-5).

Однако известно, что данный краситель способен образовывать комплексы с примесями металлов, в частности, алюминия (рис. 27). Методом ЭДС было установлено присутствие большого количества металлических примесей на исходном образце ПМДН. Обработка образцов кислотой и основанием приводит к удалению некоторых примесей с поверхности сорбента. Из рис. 26 видно, что КСА сорбируется сильнее на исходном образце (рис. 26 (1)), на обработанных образцах (рис. 26, (2) и (3)) адсорбция этого красителя уменьшается. Это может быть связано с адсорбцией КСА на поверхности ПМДН-1 за счет комплексообразования с примесями металлов.

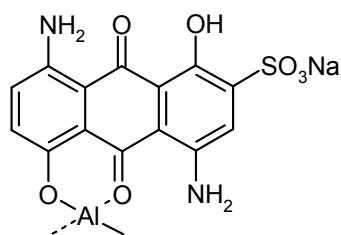


Рис. 27. Комплекс, образованный КСА с примесями алюминия.

Полученные изотермы адсорбции были проанализированы с использованием уравнений типа уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Линеаризованные изотермы адсорбции КСА на поверхности ПМДН представлены на рис. 28 а и б.

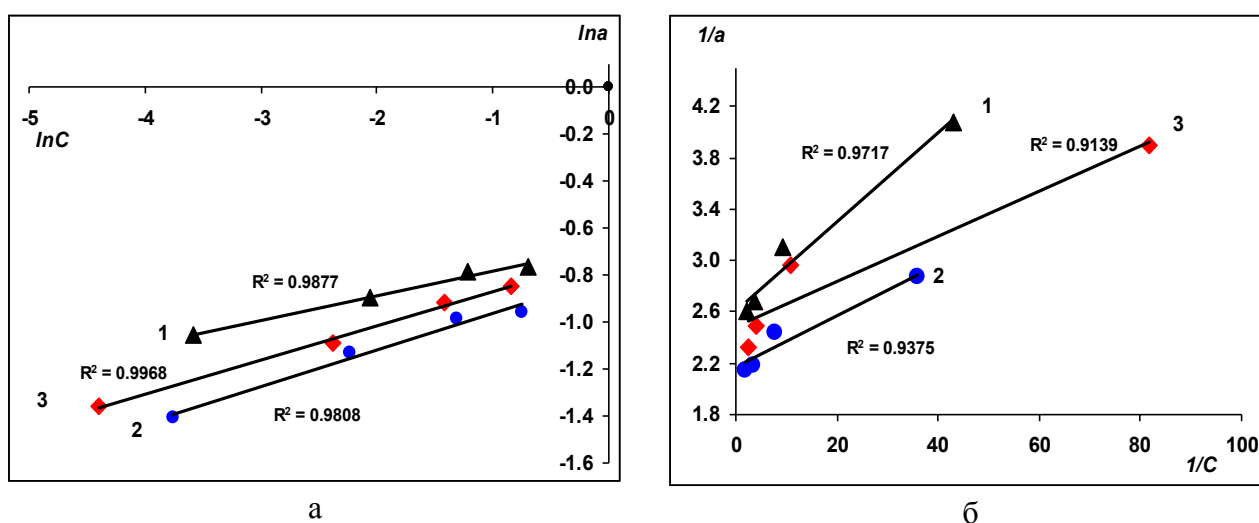


Рис. 28. Линейные формы изотерм адсорбции КСА, адсорбированного на поверхности образцов ПМДН, в координатах уравнений типа Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б): 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония  $1 \cdot 10^{-5}$  М (ПМДН-5).

Рассчитанные значения констант уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра для изотерм адсорбции КСА на трех образцах ПМДН приведены в табл. 13. Из сравнения коэффициентов корреляции следует, что линейное уравнение, полученное по модели Фрейндлиха, характеризуется более высоким  $R^2$ . Уравнение изотермы модели Фрейндлиха используется для описания адсорбции на неоднородных поверхностях. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией сорбции [267, С. 272-273].

Таблица 13. Параметры уравнений моделей Фрейндлиха и Ленгмюра для изотерм адсорбции КСА на ПМДН и рассчитанные из модели Ленгмюра площадки, занимаемые одной молекулой в монослое.

Параметры модели	Образец		
	ПМДН-1	ПМДН-2	ПМДН-5
Модель Ленгмюра			
$a_m$ , ммоль/г	0.46	0.38	0.40
$K_L$ , л/ммоль	107	75	140
$R^{2*}$	0.937	0.972	0.914
Модель Фрейндлиха			
$1/n$	9.5	6.5	6.8
$K_F$ , л <sup>1/n</sup> •ммоль <sup>1-1/n</sup> /г	0.51	0.44	0.49
$R^2$	0.988	0.981	0.997
Площадка, занимаемая одной молекулой $\omega$ , нм <sup>2</sup>			
	0,93	1,12	1,06

\*  $R^2$  – коэффициент детерминации

Применимость модели Фрейндлиха к описанию адсорбции КСА может свидетельствовать о неоднородности поверхности сорбента, что, возможно, вызвано адсорбцией данного красителя за счет образования комплексов КСА с примесями металлов на поверхности ПМДН. Вероятно, примеси металлов на поверхности ПМДН распределены неравномерно, откуда и возникает неоднородность в величинах энергии активных центров поверхности.

Из данных табл. 13 следует, что константа уравнения типа Фрейндлиха  $K_F$  максимальна для образца ПМДН-1 и минимальна для образца ПМДН-2. Обработка ортофосфорной кислотой образца ПМДН приводит к уменьшению взаимодействия молекул КСА с поверхностью сорбента. Для образцов ПМДН-1 и ПМДН-5 величины  $K_F$  сопоставимы. Это может быть связано с тем, что на исходном образце (как и в случае ПМДН-5) кислотные группы, вероятно, находились в катионной форме, что способствовало росту адсорбции кислотного красителя на поверхности ПМДН за счет снижения общей электроотрицательности поверхности. Обработка кислотой приводит к переводу катионных групп в Н-форму и адсорбция КСА уменьшается в 1,2 раза (для ПМДН-1  $a_m = 0.46$  ммоль/г, для ПМДН-2  $a_m = 0.38$  ммоль/г).

Для сравнения нами была измерена адсорбция на трех образцах ПМДН кислотного красителя кислотного оранжевого (КО), не способного к комплексообразованию. Изотермы адсорбции красителя КО представлены на рис. 29.

Из рис. 29 следует, что адсорбция КО в несколько раз ниже, чем адсорбция КСА. Из сравнения площадок, занимаемых одной молекулой в монослое, полученных для этих двух красителей, следует, что  $\omega_{КСА} < \omega_{КО}$ .



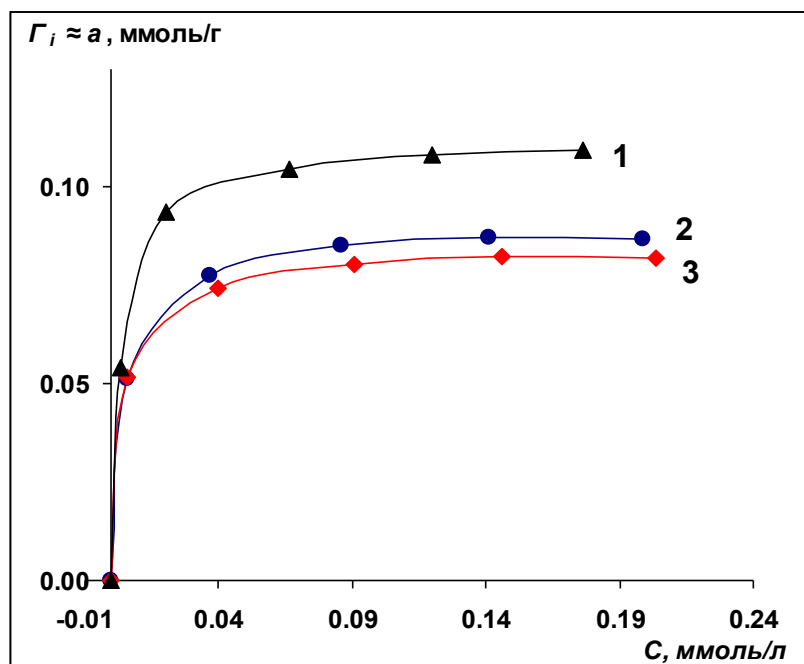


Рис. 29. Изотермы адсорбции красителя кислотного оранжевого на образцах ПМДН: 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония  $1 \cdot 10^{-5}$  М (ПМДН-5).

Это может быть связано с тем, что молекула КО является более вытянутой, чем молекула КСА и вследствие своей гибкой структуры взаимодействует с поверхностью сорбента сразу несколькими группами. Такая ориентация молекулы приводит к экранированию соседних групп поверхности сорбента, с которыми могли бы взаимодействовать другие молекулы сорбата. Это приводит к уменьшению адсорбции данного красителя на поверхности ПМДН.

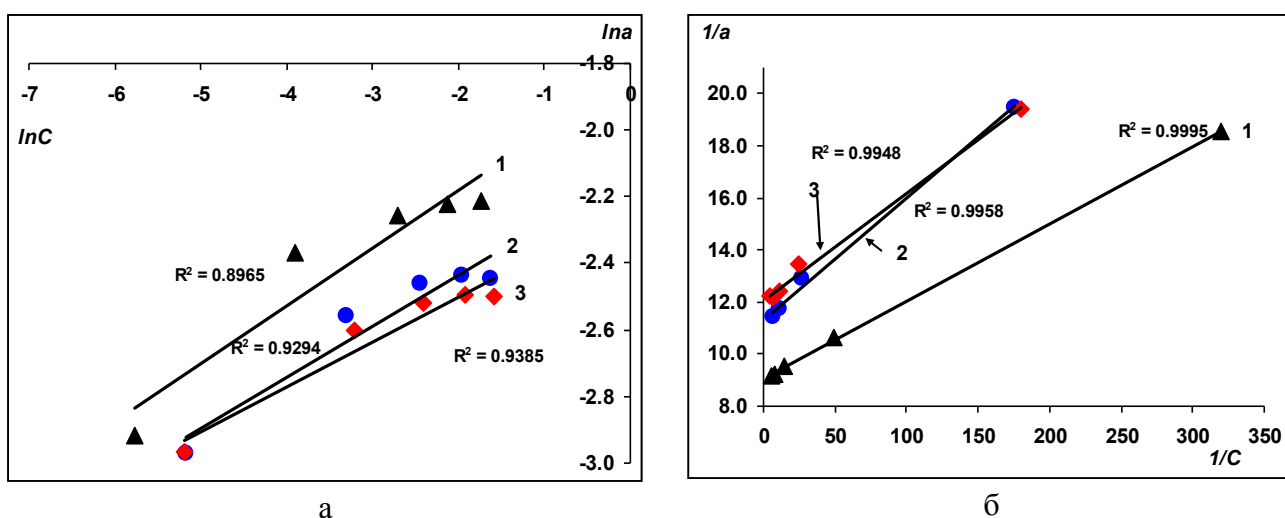


Рис. 30. Линейные формы изотерм адсорбции КО, адсорбированного на поверхности образцов ПМДН, в координатах Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б): 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония  $1 \cdot 10^{-5}$  М (ПМДН-5)

Аналогичным образом, как и в случае КСА, измеренные изотермы адсорбции были проанализированы с использованием уравнений типа уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра (рис. 30 (а и б), табл. 14).

В отличие от адсорбции КСА для описания адсорбции КО лучше подходит модель Ленгмюра ( $R^2 = 0,995-0,999$ ). Применимость модели Ленгмюра в данном случае указывает на адсорбцию на активных центрах с одинаковой энергией.

Как и в случае КСА, кислотный оранжевый сильнее адсорбируется на исходном образце и слабее на обработанных кислотой или основанием.

Таблица 14. Параметры моделей Фрейндлиха и Ленгмюра для изотерм адсорбции КО на образцах ПМДН и рассчитанные из модели Ленгмюра площади, занимаемые одной молекулой в монослое.

Параметры модели	Образец		
	ПМДН-1	ПМДН-2	ПМДН-5
Модель Ленгмюра			
$a_m$ , ммоль/г	0.110	0.088	0.083
$K_L$ , л/ммоль	305	242	293
$R^{2*}$	0.999	0.996	0.995
Модель Фрейндлиха			
$1/n$	5.75	6.52	7.43
$K_F$ , л <sup>1/n</sup> •ммоль <sup>1-1/n</sup> /г	0.160	0.119	0.107
$R^{2*}$	0.896	0.929	0.938
Площадка, занимаемая одной молекулой $\omega$ , нм <sup>2</sup>			
	3,88	4,84	5,17

\* $R^2$  – коэффициент детерминации

Из данных табл. 14 следует, что константа уравнения типа Ленгмюра  $K_L$  максимальна для образца ПМДН-1 и минимальна для образца ПМДН-2. Обработка образца ПМДН гидроксидом аммония также приводит к уменьшению взаимодействия молекул КО с поверхностью сорбента. Однако, в данном случае значения констант уравнения Ленгмюра  $K_L$ , полученные для образцов ПМДН-1 и ПМДН-5 близки. Величины емкости монослоя  $a_m$  КО на ПМДН-2 и ПМДН-5 сопоставимы (для ПМДН-2  $a_m = 0.088$  ммоль/г, для ПМДН-5  $a_m = 0.083$  ммоль/г).

В качестве еще одного сорбата использовали кислотно-основной индикатор – метиловый оранжевый (МО). Структурная формула этого органического соединения очень схожа со структурной формулой кислотного оранжевого (рис. 13 и 14, соответственно). Оба соединения принадлежат к классу азосоединений (производные азобензола). Отличием является наличие структурного фрагмента основного *N,N*-диметиланилина в молекуле МО, вместо кислотного фрагмента  $\beta$ -нафтола в молекуле КО. МО является амфотерным соединением и способен вступать во взаимодействия как с основными, так и с кислотными

группами на поверхности сорбента. Изотермы адсорбции МО приведены на рис. 31 для трех образцов: ПМДН-1, ПМДН-2 и ПМДН-5.

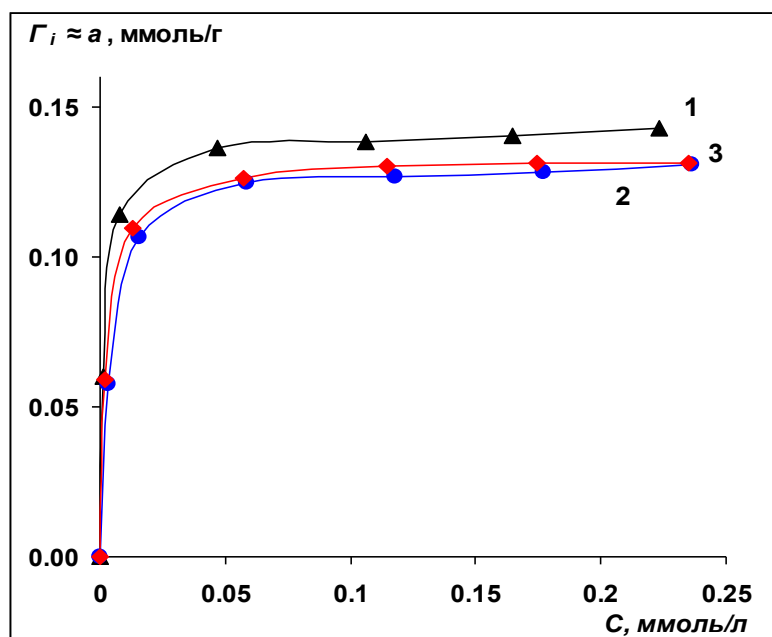


Рис. 31. Изотермы адсорбции кислотно-основного индикатора метилового оранжевого на образцах ПМДН: 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония  $1 \cdot 10^{-5}$  М (ПМДН-5)

Из рис. 32 следует, что величина адсорбции метилового оранжевого вна ПМДН-1 выше, чем сорбция кислотного оранжевого. Вероятно, это связано с присутствием основной группы в структуре МО, которая способна вступать во взаимодействия с кислотными центрами на поверхности ПМДН.

Однако, адсорбция МО на ПМДН-1 ниже, чем определенная для КСА. Это опять же может быть связано со строением молекулы МО, как и в случае схожей структуры КО. При этом площадка, занимаемая одной молекулой МО в монослое, возрастает при обработке сорбента кислотой и основанием, как и в случае КО.

Вероятно, обработка ПМДН кислотой и основанием приводит к возникновению избыточного заряда на поверхности сорбента (диссоциированию или протонированию кислотных и основных групп на поверхности образца), что несколько изменяет ориентацию КО и МО. При этом для молекул МО наблюдается большее сродство к поверхности, чем для КО.

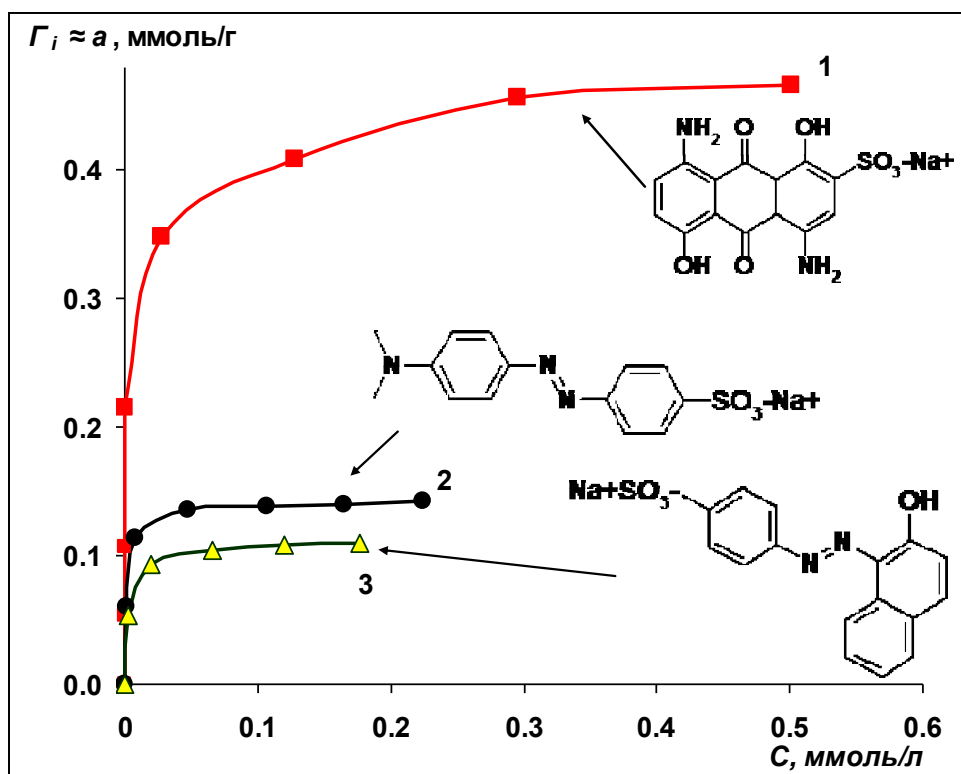


Рис. 32. Изотермы адсорбции кислотного синего антрахинонового (1), метилового оранжевого (2) и кислотного оранжевого (3) на ПМДН-1.

Полученные изотермы адсорбции МО на трех образцах ПМДН были проанализированы с использованием уравнений типа уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра (рис. 33 (а и б), табл. 15). В табл. 15 приведены значения констант и коэффициентов корреляции уравнений, полученных для данных моделей сорбции.

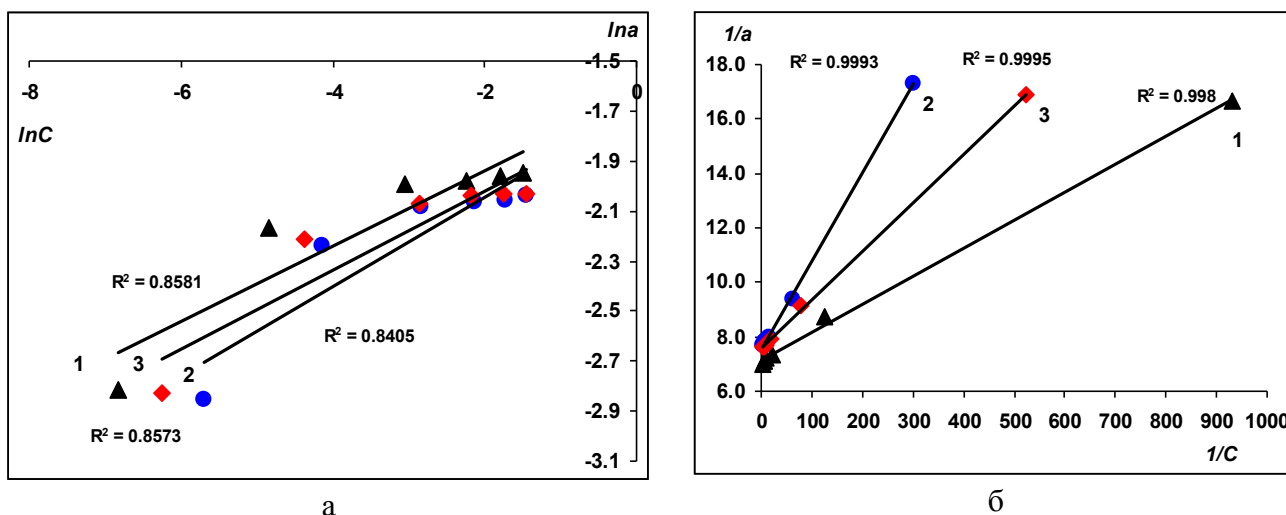


Рис. 33. Линейные формы изотерм адсорбции МО, адсорбированного на поверхности образцов ПМДН, в координатах Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б): 1 – исходный образец (ПМДН-1); 2 – образец, обработанный фосфорной кислотой  $3 \cdot 10^{-3}$  М (ПМДН-2), 3 – образец, обработанный гидроксидом аммония  $1 \cdot 10^{-5}$  М (ПМДН-5)

Из данных табл. 15 следует, что модель Ленгмюра (рис. 33 б) лучше (коэффициенты детерминации близки к единице) описывает изотермы адсорбции МО. Так же, как и в случае кислотного оранжевого красителя, индикатор метиловый оранжевый подтверждает однородность поверхности образца.

Из данных табл. 15 следует, что константа уравнения типа Ленгмюра  $K_L$  уменьшается в ряду образцов ПМДН-1, ПМДН-5, ПМДН-2. При этом значения адсорбционной ёмкости монослоя при насыщении  $a_m$  для всех образцов практически совпадают (табл. 15). Константа адсорбционного равновесия в уравнении Ленгмюра характеризует энергию взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа адсорбционного равновесия. Следовательно, энергия взаимодействия МО с поверхностью сорбента уменьшается при обработке ПМДН ортофосфорной кислотой, но количество адсорбированного вещества на 1 г сорбента остается постоянным для всех трех образцов. 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. Разница в константах уравнения Ленгмюра  $K_L$  может объясняться изменением энергии взаимодействия индикатора за счет ионогенных групп с поверхностью ПМДН.

Таблица 15. Параметры моделей Фрейндлиха и Ленгмюра для изотерм адсорбции МО на ПМДН и рассчитанные из модели Ленгмюра площадки, занимаемые одной молекулой в монослое.

Параметры модели	Образец		
	ПМДН-1	ПМДН-2	ПМДН-5
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 <sup>1/n</sup> • моль <sup>1-1/n</sup> /г	0.19	0.18	0.18
$R^2$	0.858	0.840	0.857
Площадка, занимаемая одной молекулой $\omega$ , нм <sup>2</sup>			
	3,06	3,22	3,25

\* $R^2$  – коэффициент детерминации

Обработка кислотой ПМДН приводит к переводу кислотных групп в Н-форму, что способствует увеличению общей электроотрицательности поверхности сорбента и уменьшению адсорбции молекул МО с кислотными группами вследствие отталкивания отрицательно заряженных сульфогрупп индикатора и кислотных групп ПМДН. В то же время, обработка кислотой ПМДН приводит к протонированию основных групп сорбента и увеличению взаимодействия кислотных групп МО с основными группами ПМДН.

Адсорбционные свойства поверхности ПМДН изучали и с использованием основного красителя метиленового голубого, в структуре которого имеются две замещенные аминогруппы. Однако, адсорбция данного красителя оказалась низкой (0,3-0,6 ммоль/г). Вероятно, это связано со стерическими препятствиями, возникающими при адсорбции объемной молекулы данного тиазинового красителя.

Из анализа результатов адсорбции кислотных и основных красителей на поверхности ПМДН следует, что на поверхности сорбента имеются как основные, так и кислотные группы, с которыми способны вступать во взаимодействия молекулы органических кислот, оснований и амфотерных соединений. Обработка исходного образца кислотой или основанием приводит к уменьшению адсорбции кислотных и основных красителей, что может быть связано с удалением примесей с поверхности ПМДН, с которыми могли взаимодействовать кислотные и основные соединения.

### 3.2.2. Адсорбция пиридина из бинарных растворов на поверхности ПМДН

В данной работе также проводили изучение адсорбции пиридина из растворов в статическом режиме по методике, описанной в разделе 2.8.

Измерены изотермы адсорбции на ПМДН из бинарных растворов: пиридина и воды, пиридина и ацетонитрила (рис. 34).

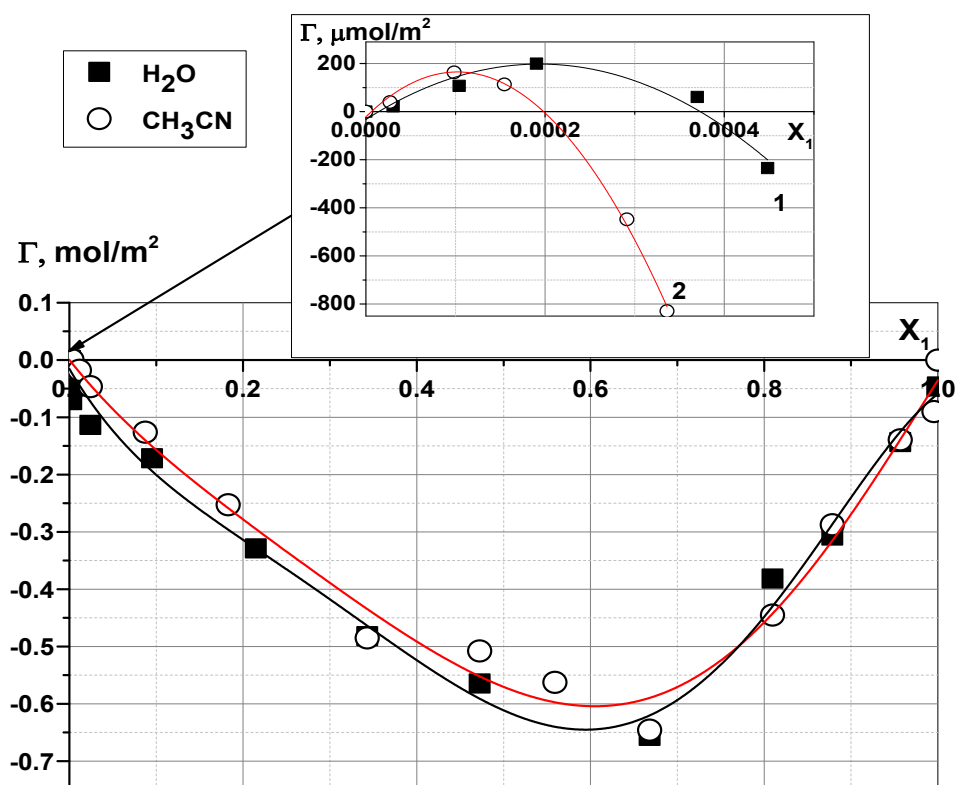


Рис. 34. Изотермы адсорбции пиридина на ПМДН из воды (1) и ацетонитрила (2). Адсорбент обрабатывали предварительно раствором ортофосфорной кислоты (10 мл, 0.003М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).  $X_1$  – мольная доля пиридина в равновесном растворе.

Определяли количество адсорбированного вещества на поверхности ПМДН с использованием навесок сорбента, предварительно обработанных 0.003М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Помимо того, что пиридин является одним из структурных фрагментов молекул витаминов, он выбран в качестве тестового сорбата для измерения изотерм адсорбции вследствие его высокой растворимости как в воде, так и в ацетонитриле.

При малых концентрациях пиридина (когда мольная доля пиридина  $X_1 < 0,0004$  в случае адсорбции из воды и  $X_1 < 0,0002$  при адсорбции из ацетонитрила) в растворе были определены положительные значения его гиббсовской адсорбции. Молекулы пиридина в области с малым значением  $X_1$  вытесняют молекулы воды/ацетонитрила с поверхности сорбента, что отражается в росте ветвей изотерм адсорбции с увеличением содержания пиридина в растворе. Далее изотермы, пройдя через максимум, переходят в падающую ветвь и гиббсовская адсорбция молекул пиридина принимает отрицательные значения вплоть до  $X_1=1$ . В области с отрицательной адсорбцией молекулы воды/ацетонитрила сорбируются сильнее молекул пиридина, которые практически полностью вытесняются с поверхности сорбента в объемную фазу, и это приводит к образованию второго экстремума на изотермах.

Положительная область гиббсовской адсорбции значительно меньше отрицательной, где значения  $\Gamma$  (моль/м<sup>2</sup>) оказываются на три порядка больше по абсолютной величине, чем в области начальных участков изотерм ( $0 < X_1 \leq 0,0002$  при адсорбции из ацетонитрила и  $0 < X_1 \leq 0,0004$  в случае адсорбции из воды). При этом положительная область адсорбции молекул пиридина из ацетонитрила уже, чем для системы пиридин-вода. Вероятно, это связано с тем, что молекулы пиридина взаимодействуют с поверхностью сорбента не только за счет дисперсионных взаимодействий, но также и за счет межонных взаимодействий катиона пиридиния с карбоксильными группами сорбента. В случае адсорбции пиридина из ацетонитрила происходит подавление диссоциации кислотных групп сорбента и сужение области положительной адсорбции. Положительная область гиббсовской адсорбции пиридина на ПМДН свидетельствует о наличии кислотных групп на поверхности сорбента. Однако, количество этих групп невелико. Данный вывод подтверждается тем, что при обработке этих же навесок сорбента последовательно ацетонитрилом и водой без добавления кислоты в раствор и дальнейшей адсорбции молекул пиридина, значения гиббсовской адсорбции  $\Gamma$  пиридина на ПМДН становятся отрицательными (рис. 35).

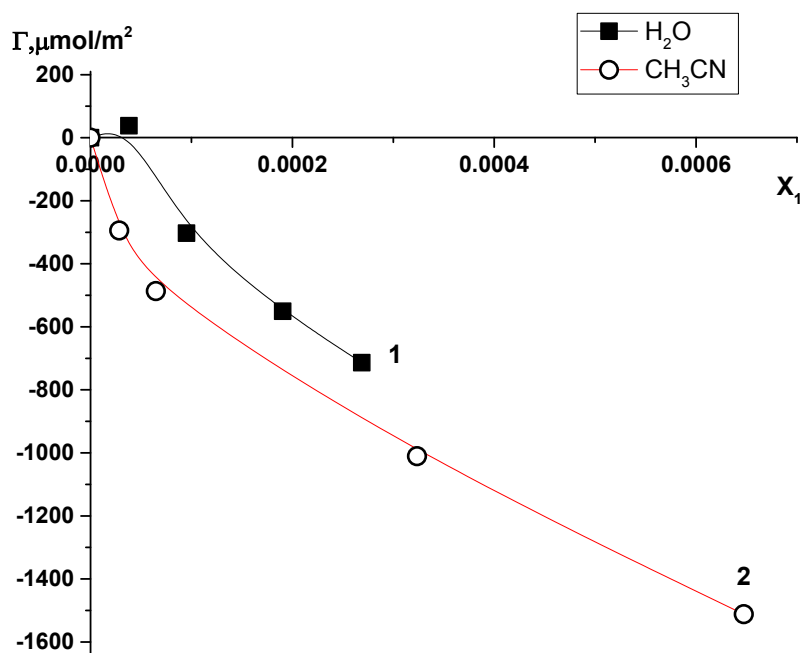


Рис. 35. Изотермы адсорбции пиридина на ПМДН из воды (1) и ацетонитрила (2) при обработке сорбента последовательно ацетонитрилом и водой (10 мл).

В этом случае происходит взаимодействие поверхностных кислотных групп сорбента с катионами пиридиния за счет ион-ионных взаимодействий. При этом адсорбированные протонированные молекулы пиридина не удается десорбировать с поверхности ПМДН простой обработкой сорбента ацетонитрилом и водой. Для активации поверхности ПМДН (восстановления положительных величин избыточной гиббсовской адсорбции) необходимо обрабатывать его раствором, содержащим кислоту.

### 3.3. 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 при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70. Хроматографическую колонку с ПМДН предварительно кондиционировали путем двухэтапной обработки: 1 этап – удаление с поверхности наноалмаза адсорбированных веществ в предыдущем эксперименте с использованием ПФ с большой элюирующей силой (промывка); 2 этап – кондиционирование сорбента ПФ с новым составом. В работе использовали следующие варианты процедуры двухэтапной обработки сорбента:

Вариант I – промывали водным раствором  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 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  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $1.3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 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 16.

Таблица 16. 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 <sub>ВН+</sub>	I и IV	II и III
Фенол	9.79	–	2.1	2.6
<i>m</i> -Нитрофенол	8.16	–	2.1	2.3
<i>p</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>p</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

Из данных табл. 16 следует, что удерживание молекул, не проявляющих кислотно-основных свойств (бензол, нитробензол), остается одинаковым при различных способах кондиционирования колонки с ПМДН.

Удерживание соединений, в структуре которых присутствует аминогруппа (аминофенолы, анилин), сильно возрастает (приблизительно в 13.5-22 раза) при заключительном промывании колонки раствором ортофосфорной кислоты, что свидетельствует об активировании поверхности сорбента за счет десорбции веществ, блокирующих кислотные центры на поверхности ПМДН (карбоксильных групп). При этом удерживание объемных молекул индола и хинолина остается неизменным, что связано с возникновением стерических затруднений при взаимодействии донорных атомов азота в структурах сорбатов с кислотными центрами поверхности ПМДН. Кроме того, ионы ортофосфорной кислоты способны сорбироваться на поверхности ПМДН за счет взаимодействия с гидроксильными группами или примесями металлов на поверхности

сорбента. Это может привести к некоторому увеличению количества кислотных центров на поверхности и, как следствие, увеличению адсорбции основных молекул.

Предварительная обработка сорбента раствором гидроксида аммония приводит к уменьшению удерживания молекул веществ с аминогруппами (табл. 16). Вероятно, это связано с тем, что поверхность ионообменного сорбента модифицируется за счет адсорбции катионов аммония, образующихся при диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 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. Молекулы оснований в случае блокирования кислотных центров ПМДН могут удерживаться на поверхности сорбента за счет дисперсионных взаимодействий и образования водородных связей, энергия которых значительно меньше ионной связи. Обработка сорбента раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к восстановлению (увеличению) удерживания молекул с основными свойствами. Удерживание органических молекул с кислотными группами (фенола, нитрофенолов) остается практически неизменным.

Наряду с этим, необходимо учитывать, что добавление в подвижную фазу  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к подавлению диссоциации кислотных групп как самих органических молекул сорбатов, так и кислотных центров на поверхности наноалмаза за счет увеличения содержания ионов  $\text{H}^+$  в объеме раствора ПФ. Из данных работы [136] следует, что уменьшение pH в растворе 1 мМ KCl от 9 до 3 приводит к уменьшению отрицательного  $\zeta$ -потенциала на поверхности наноалмаза за счет уменьшения диссоциации кислотных групп ПМДН. Поэтому в данной работе было проведено исследование влияния концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , входящей в состав ПФ, на удерживание сорбатов. В табл. 17 приведены факторы удерживания ряда полярных соединений на поверхности ПМДН при использовании подвижных фаз 30 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 70 % (водный раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), содержащих разное количество ортофосфорной кислоты.

Из данных табл. 17 следует, что уменьшение количества кислоты в ПФ приводит к увеличению удерживания сорбатов, содержащих основные группы (анилин и аминифенолы). Это связано с увеличением диссоциации карбоксильных групп и усилением ион-ионных взаимодействий аминогрупп в структурах молекул оснований с кислотными группами поверхности.

Таблица 17. Факторы удерживания  $k$  ряда органических молекул, обладающих кислотными, основными и нейтральными свойствами, на ПМДН при различных вариантах кондиционирования колонки. ПФ: 30 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 70 % ( $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Сорбат	Показатель константы кислотности		$3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3\text{PO}_4$	$1.5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3\text{PO}_4$
	pKa	pK <sub>ВН+</sub>		
Фенол	9.79	–	2.2	2.2
<i>m</i> -Нитрофенол	8.16	–	2.1	2.1
<i>n</i> -Нитрофенол	6.96	–	2.2	2.1
<i>o</i> -Аминофенол	9.71	4.72	8.1	11.9
<i>m</i> -Аминофенол	9.87	4.17	8.0	11.5
<i>n</i> -Аминофенол	10.30	5.50	8.1	12.2
Анилин	–	4.58	7.9	11.3
Индол	–	-2.40	2.8	2.8
Хинолин	–	4.94	2.3	2.3
Бензол	–	–	3.1	3.1
Нитробензол	–	–	2.3	2.3

На рис. 36 приведены зависимости логарифмов факторов удерживания  $\log k$  для органических молекул с аминогруппами на поверхности ПМДН от  $\log C_{\text{H}^+}$  в растворе 30 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 70 % (водный раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

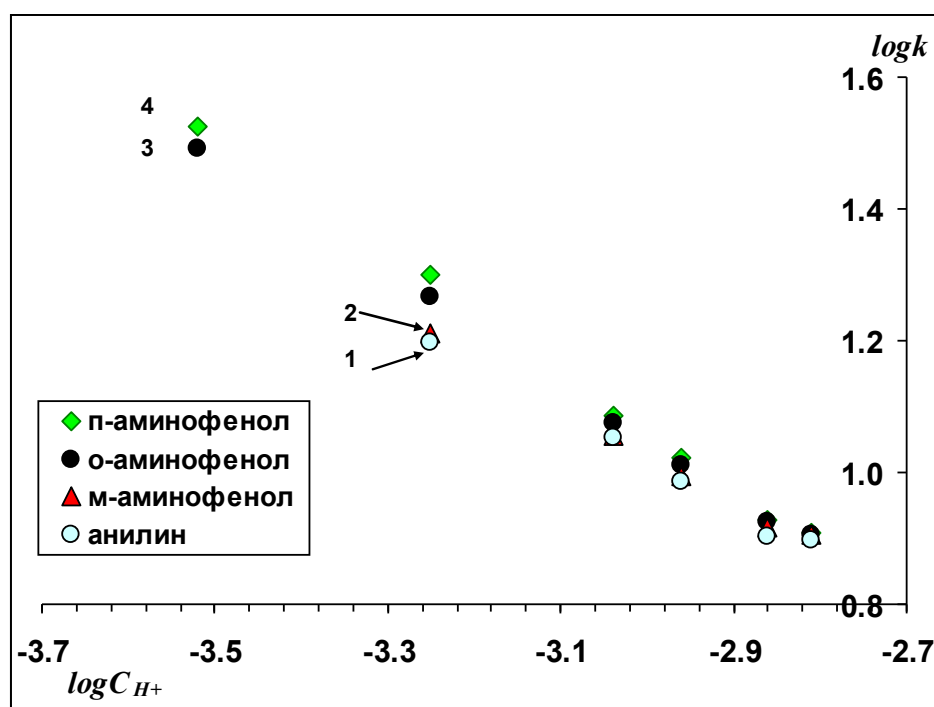


Рис. 36. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\log k$  органических молекул с аминогруппами на поверхности ПМДН от логарифма концентрации протонов в растворе 30 %  $\text{CH}_3\text{CN}$ : 70 % ( $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Сорбаты: 1 – анилин, 2 – *m*-аминофенол, 3 – *o*-аминофенол, 4 – *n*-аминофенол.

Из рис. 36 следует, что уменьшение концентрации кислоты в водно-ацетонитрильном растворе приводит не только к возрастанию удерживания сорбатов, но и к увеличению

селективности разделения структурных изомеров (аминофенолов). Однако, для определения фактора удерживания при уменьшении концентрации кислоты в растворе необходимо промывать колонку раствором 30 % CH<sub>3</sub>CN : 70 % (3·10<sup>-3</sup> М Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>) каждый раз перед определением удерживания сильносорбируемых веществ (молекул, обладающих основными свойствами).

Для оценки влияния матрицы на удерживание протонированных оснований на сорбенте был изучен механизм их удерживания. В случае отсутствия побочных взаимодействий, т.е. при удерживании катионов только по ионообменному механизму, график зависимости «log*k*–log*C*<sub>H<sup>+</sup></sub>» представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным отношению зарядов элюируемого и элюирующего ионов [268]. Зависимости log*k*–log*C*<sub>H<sup>+</sup></sub> для аминофенолов близки к линейным (рис. 36). Значения наклонов зависимостей приведены в табл. 18. Для анилина, *m*-аминофенола и *o*-аминофенола значения тангенсов углов наклона зависимостей log*k*–log*C*<sub>H<sup>+</sup></sub> находятся в диапазоне от -0,715 до -0,847. Этот факт свидетельствует о том, что механизм удерживания этих сорбатов не является полностью ионообменным, и взаимодействия с матрицей вносят определенный вклад в их удерживание. Для *n*-аминофенола тангенс угла наклона зависимости log*k*–log *C*<sub>H<sup>+</sup></sub> близок к диапазону 1,0 ± 0,1, что свидетельствует о преобладающем вкладе ионообменных взаимодействий в удерживание данного сорбата. Вероятно, это связано с более выраженными основными свойствами молекул *n*-аминофенола (табл. 18).

Таблица 18. Наклоны зависимостей log*k*–log*C*<sub>H<sup>+</sup></sub> для органических молекул с аминогруппами

Молекула	Показатель константы кислотности p <i>K</i> <sub>ВH<sup>+</sup></sub>	<i>tga</i>	R <sup>2</sup>
анилин	4.58	-0.715	0.992
<i>m</i> -аминофенол	4.17	-0.719	0.995
<i>o</i> -аминофенол	4.72	-0.847	0,998
<i>n</i> -аминофенол	5.50	-0.897	0.998

Из рис. 36 и данных табл. 18 следует, что сорбция структурных изомеров аминофенола возрастает с увеличением показателя константы кислотности соединения, т.е. в ряду *m*<*o*<*n*. В этом же порядке увеличивается тангенс угла наклона зависимостей log*k*–log *C*<sub>H<sup>+</sup></sub>. Это может быть связано с увеличением вклада ионообменных взаимодействий в удерживание молекул, являющихся более сильными основаниями.

Таким образом, обработка сорбента раствором кислоты приводит к десорбции веществ, блокирующих кислотные центры поверхности сорбента, и усилению удерживания сорбатов, обладающих основными свойствами. В свою очередь, промывание колонки раствором гидроксида аммония способствует адсорбционному модифицированию

поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза и уменьшению удерживания органических молекул с основными свойствами. Следовательно, обработка колонки растворами  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$  позволяет регулировать селективность адсорбции на ПМДН органических молекул кислот и оснований.

Из вышесказанного следует, что создание кислой среды в подвижной фазе способствует увеличению удерживания основных соединений. Как правило, для этих целей используют различные кислотно-основные буферные растворы, т.е. растворы, поддерживающие постоянное значение рН при введении кислот и оснований [184]. Способность буферного раствора сохранять свой рН определяется его буферной ёмкостью  $\pi$ , которая, в свою очередь, определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые следует прибавить к 1 л буферного раствора, чтобы его рН изменился на единицу. В качестве буферных растворов используют растворы с различным содержанием слабой кислоты/слабого основания и их солей. Следовательно, в буферных растворах присутствуют ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и др. Однако, за счет проявления катионообменных свойств поверхности ПМДН использование таких буферных растворов 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) наблюдается уменьшение удерживания молекул оснований вследствие возникновения ион-ионных взаимодействий катионов, присутствующих в растворах подвижной фазы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ ), с кислотными группами ПМДН и модифицирование поверхности сорбента (табл. 19).

Таблица 19. Факторы удерживания  $k$  некоторых органических молекул, обладающих кислотными, основными и нейтральными свойствами, на ПМДН при различных вариантах кондиционирования колонки. ПФ: 30 %  $\text{CH}_3\text{CN}$  : 70 % ( $\text{H}_2\text{O}$ :буферный раствор).

Сорбат	Показатель константы кислотности		$1.5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3\text{PO}_4$ , рН=2.9	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4$ , рН=5	$1,3 \cdot 10^{-3}$ М $\text{NH}_4\text{OH}$ , рН=7
	рКа	рК <sub>вн+</sub>			
Фенол	9.79	–	2.2	2.6	2.6
<i>m</i> -Нитрофенол	8.16	–	2.1	2.6	2.4
<i>p</i> -Нитрофенол	6.96	–	2.1	2.6	2.2
<i>o</i> -Аминофенол	9.71	4.72	11.9	2.3	3.9
<i>m</i> -Аминофенол	9.87	4.17	11.5	2.2	2.3
<i>p</i> -Аминофенол	10.30	5.50	12.2	2.3	5.3
Анилин	–	4.58	11.3	2.3	2.4
Индол	–	-2.40	2.8	3.2	2.9
Хинолин	–	4.94	2.3	2.4	2.3
Бензол	–	–	3.1	3.4	3.1
Нитробензол	–	–	2.3	2.7	2.3

Из данных таблицы 19 следует, что использование фосфатного буферного раствора при приготовлении ПФ приводит к уменьшению удерживания молекул, в структуре которых присутствуют аминогруппы в 5.5-6 раз по сравнению с использованием водного раствора  $1.5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а удерживание молекул кислот несколько увеличивается. Небольшое увеличение удерживания кислот может быть связано с понижением общей электроотрицательности поверхности сорбента за счет блокирования кислотных центров. При этом происходит нивелирование селективности разделения структурных изомеров (аминофенолы). Использование в качестве буферного раствора  $1.3 \cdot 10^{-5}$  М гидроксида аммония приводит также к уменьшению (в 2.5-5.5 раз) удерживания молекул оснований. Адсорбция тестовых сорбатов при добавлении гидроксида аммония в ПФ оказывается выше, чем при использовании фосфатного буфера. Это может быть связано с тем, что концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  значительно ниже концентрации  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4$ , что приводит к снижению конкуренции молекул сорбатов и катионов в ПФ за активные кислотные центры сорбента за счет уменьшения элюирующей силы растворителя. При этом сохраняется селективность разделения структурных изомеров аминофенолов:  $m < o < n$ .

На рис. 37 представлена гистограмма, на которой отражены изменения в селективности сорбции структурных изомеров аминофенола при различных способах модифицирования поверхности ПМДН.

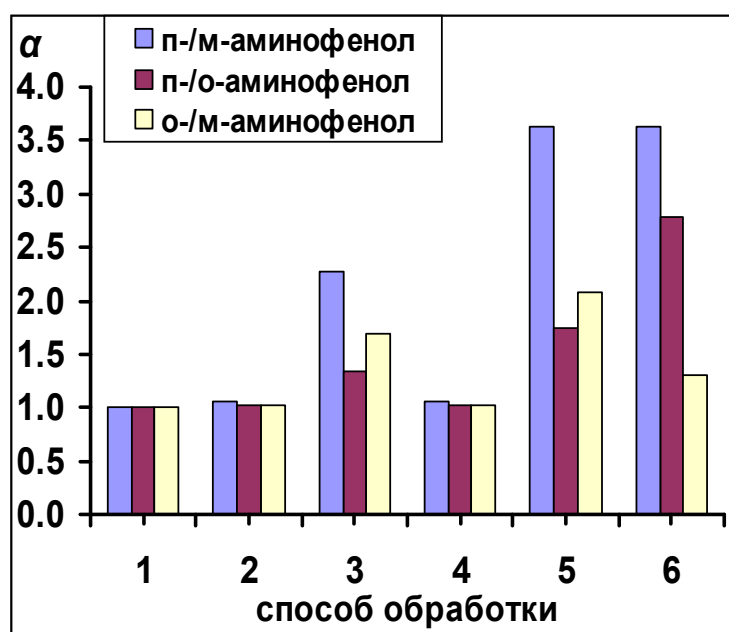


Рис. 37. Зависимость селективности сорбции  $\alpha$  структурных изомеров аминофенола от способа обработки поверхности ПМДН: 1 –  $\text{CH}_3\text{CN} : 3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  30:70; 2 –  $\text{CH}_3\text{CN} : 1.5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  30:70; 3 –  $\text{CH}_3\text{CN} : 1,3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$  30:70; 4 –  $\text{CH}_3\text{CN} : (\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{pH}=5)$  30:70; 5 –  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$  30:70, после заключительной обработки поверхности  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 6 –  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$  30:70, после заключительной обработки поверхности  $1,3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Из рис. 37 следует, что лучшей селективности сорбции структурных изомеров амина фенола ( $\alpha > 1.5$ ) удается достигнуть при модифицировании поверхности гидроксидом аммония и при нейтральном рН после заключительной обработки  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $1,3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Однако, из рис. 38 следует, что значения факторов удерживания  $k$  при добавлении  $\text{NH}_4\text{OH}$  близки, максимальное разделение удается достигнуть после перевода кислотных групп в Н-форму, т.е. после обработки сорбента  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и создании нейтрального рН ПФ.

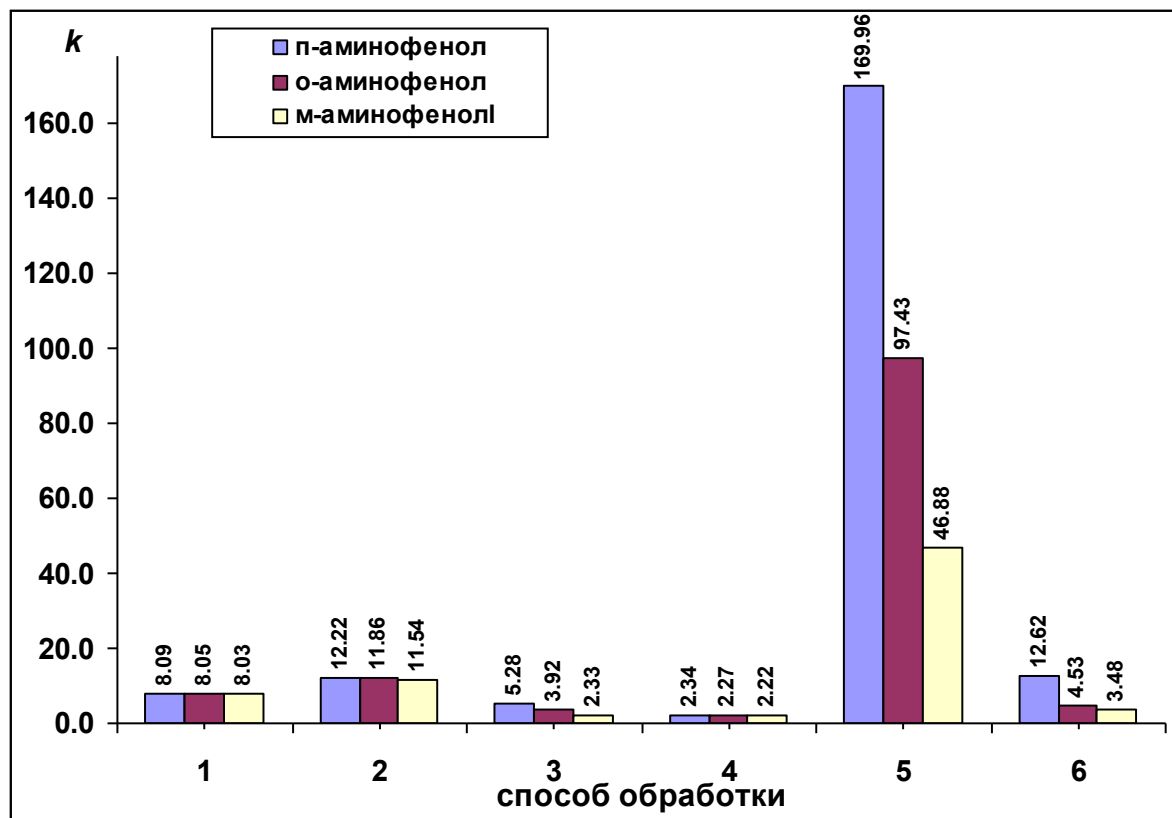


Рис. 38. Зависимость фактора удерживания  $k$  структурных изомеров амина фенола от способа обработки поверхности ПМДН: 1 –  $\text{CH}_3\text{CN}: 3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  30:70; 2 –  $\text{CH}_3\text{CN}: 1,5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  30:70; 3 –  $\text{CH}_3\text{CN}: 1,3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$  30:70; 4 –  $\text{CH}_3\text{CN}: (\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{pH}=5)$  30:70; 5 –  $\text{CH}_3\text{CN}: \text{H}_2\text{O}$  30:70, после заключительной обработки поверхности  $3 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; 6 –  $\text{CH}_3\text{CN}: \text{H}_2\text{O}$  30:70, после заключительной обработки поверхности  $1,3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

В данной работе с использованием метода ионной хроматографии были определены факторы удерживания  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , которые наиболее часто присутствуют в буферных растворах. На рис. 39 представлены зависимости логарифмов факторов удерживания  $\log k$  катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  на ПМДН при различном содержании азотной кислоты в подвижной фазе. Порядок выхода катионов  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$  соответствует ионообменной селективности традиционных катионообменников, содержащих карбоксильные группы, в случае полностью диссоциированных функциональных групп.

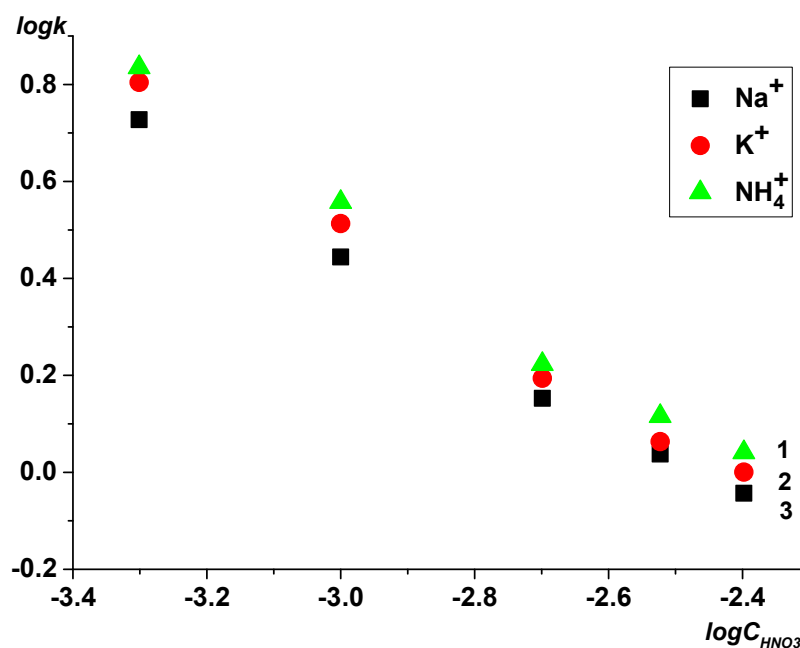


Рис. 39. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\log k$  катионов от логарифма концентрации азотной кислоты в ПФ: 1 –  $\text{Na}^+$ , 2 –  $\text{K}^+$ , 3 –  $\text{NH}_4^+$ . Скорость ПФ составляла 0,5 мл/мин.

Из рис. 39 следует, что уменьшение концентрации кислоты в ПФ способствует закономерному увеличению удерживания катионов на поверхности ПМДН. Для катионов также были проанализированы зависимости  $\log k - \log C_{\text{HNO}_3}$  для оценки влияния матрицы на их удерживание. Из рис. 39 следует, что зависимости  $\log k - \log C_{\text{HNO}_3}$  близки к линейным. Значения наклонов зависимостей приведены в табл. 20.

Таблица 20. Наклоны зависимостей  $\log k - \log C_{\text{HNO}_3}$  для ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$

Ион	$\text{tg}\alpha$	$R^2$
$\text{Na}^+$	-0.865	0.994
$\text{K}^+$	-0.912	0.991
$\text{NH}_4^+$	-0.888	0.985

Как видно из значений  $\text{tg}\alpha$ , для всех катионов на ПМДН тангенс угла наклона прямой соответствует отношению их заряда к заряду элюирующего протона (попадает в диапазон  $1,0 \pm 0,1$ ). Этот факт свидетельствует о том, что механизм удерживания этих катионов является полностью ионообменным, и взаимодействия с матрицей не вносят существенного вклада в их удерживание.



\* \* \*

Таким образом, исследуемый образец пористого микродисперсного детонационного наноалмаза относится к мезопористым углеродным сорбентам с удельной поверхностью  $258 \text{ м}^2/\text{г}$  и средним диаметром пор – 3.9 нм. Методом ИК-спектроскопии установлено присутствие на поверхности таких функциональных групп, как гидроксильные, карбоксильные, сложноэфирные. Определено количество кислотных и основных групп на поверхности исследуемого ПМДН. Методом ЭДС анализа обнаружено, что обработка исходного образца ПМДН кислотой или основанием существенно влияет на химию поверхности сорбента. Показано, что обработка сорбента раствором кислоты способствует увеличению адсорбции основных соединений. Это связано с тем, что обработка сорбента раствором кислоты способствует активации поверхности сорбента за счет десорбции молекул, блокирующих кислотные центры ПМДН. Установлено, что концентрация кислоты в ПФ существенно влияет на удерживание полярных ионогенных соединений. Измерены изотермы избыточной адсорбции пиридина на ПМДН из ацетонитрила и воды. Изотермы адсорбции имеют положительную область избыточной адсорбции на начальном участке изотермы. Использование в качестве компонента ПФ буферных растворов, содержащих соли, существенно влияет на адсорбционные свойства ПМДН вследствие адсорбции катионов металлов на поверхности ионообменного сорбента.

## **ГЛАВА 4. Физико-химические закономерности адсорбции тестовых сорбатов и витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза**

### **4.1. Физико-химические закономерности удерживания тестовых сорбатов на ПМДН**

Витамины являются сложными органическими соединениями, 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. Поэтому в качестве тестовых сорбатов были выбраны молекулы производных фенола, анилина и пиридина, которые характеризуются свойствами кислот, оснований и амфотерных соединений. 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 [269, 270].

#### **4.1.1. Влияние состава подвижной фазы на сорбцию производных фенола на ПМДН**

В настоящей работе исследовали сорбцию производных фенола на поверхности ПМДН, модифицированном кислотой ( $H_3PO_4$ ) и основанием ( $NH_4OH$ ), методом динамической сорбции в аппаратном оформлении ВЭЖХ. В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильные растворы с различными объемными соотношениями компонентов. На рис. 40-42 представлены зависимости логарифма фактора удерживания ( $\ln k$ ) сорбатов на поверхности ПМДН, обработанного ортофосфорной кислотой (ПМДН-2), от объемного содержания органического компонента – ацетонитрила в ПФ.

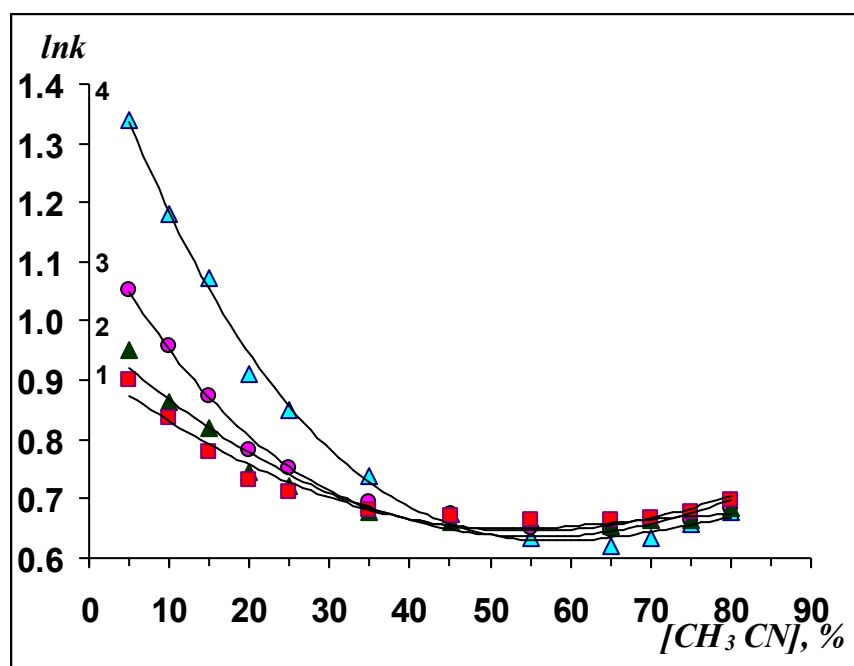


Рис. 40. Зависимости логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола с гидроксильными группами на ПМДН-2 от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 – гидрохинон, 2 – резорцин, 3 – пирокатехин, 4 – фенол.

Полученные зависимости фактора удерживания исследованных сорбатов от содержания ацетонитрила в ПФ имеют нелинейную форму с минимумом при содержании ацетонитрила в ПФ 65 об. %. При содержании ацетонитрила в ПФ от 5 до 65 об. % удерживание сорбатов монотонно снижается, а при более высоких содержаниях – возрастает. Кроме того, следует отметить, что наблюдается изменение порядка выхода производных фенола при высоком (больше 70 об. %) и малом (меньше 30 об. %) содержании ацетонитрила в ПФ (рис. 40-42). При адсорбции из растворов необходимо учитывать, что кроме межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент в сорбционной системе одновременно присутствуют межмолекулярные взаимодействия элюента с сорбатом и элюента с сорбентом. Нелинейные зависимости логарифмов факторов удерживания производных фенола и изменение порядка выхода производных фенола от состава ПФ могут свидетельствовать об изменении вкладов специфических и неспецифических взаимодействий между сорбатом и сорбентом и специфических взаимодействий элюента с сорбатом и сорбентом при изменении содержания ацетонитрила в ПФ.

Изменение механизма сорбции молекул сорбатов на поверхности ПМДН может быть интерпретировано с позиции конкурентного характера сорбции из растворов [271, 272]. При малых содержаниях ацетонитрила в ПФ сильнополярные молекулы воды адсорбируются на гидрофильных активных центрах (гидроксильных и карбоксильных группах) поверхности ПМДН, тем самым увеличивается конкуренция с молекулами фенолов за сорбционные центры [273]. В этих условиях фенолы удерживаются на поверхности сорбента

преимущественно за счет неспецифических межмолекулярных взаимодействий. При увеличении объемного содержания ацетонитрила в ПФ до 60 % увеличивается концентрация молекул ацетонитрила у поверхности сорбента и возникает конкуренция между молекулами фенолов и ацетонитрила уже за гидрофобные центры на поверхности ПМДН [274]. Это приводит к тому, что молекулы сорбатов начинают удерживаться на поверхности сорбента преимущественно за счет специфических взаимодействий [4].

В случае сорбции ароматических соединений с различными функциональными группами порядок их выхода определяется изменением распределения электронной плотности в бензольном кольце в зависимости от природы заместителей (электронодонорные или электроноакцепторные), изменением поляризуемости, ориентацией молекул относительно поверхности адсорбента, экранированием полярных функциональных групп неполярными группами и возможностью образования внутримолекулярной водородной связи между соседними полярными функциональными группами.

При использовании ПФ с высоким содержанием ацетонитрила (> 65 об. %) удерживание производных фенола зависит, в основном, от специфических межмолекулярных взаимодействий молекул с поверхностью сорбента и молекулами подвижной фазы. В ряду производных фенола с гидроксильными группами удерживание возрастает в ряду фенол ~ резорцин ~ пирокатехин < гидрохинон (рис. 40). Увеличение адсорбции в данном ряду происходит в соответствии с увеличением поляризуемости молекул (рис. 41, а). Наличие двух гидроксильных групп в молекулах сорбатов приводит к увеличению их адсорбции по сравнению с сорбцией фенола, что может объясняться ростом взаимодействия молекул сорбатов с поверхностью за счет образования водородных связей.

При использовании ПФ с невысоким содержанием ацетонитрила (< 20 об. %) удерживание сорбатов преимущественно определяется неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями с поверхностью сорбента и специфическими взаимодействиями с молекулами подвижной фазы. При адсорбции дигидроксибензолов удерживание возрастает в ряду гидрохинон ( $\log P=0.59$ ) < резорцин ( $\log P=0.80$ ) < пирокатехин ( $\log P=0.88$ ) < фенол ( $\log P=1.48$ ), т.е. в порядке увеличения липофильности молекул (рис. 41, б).

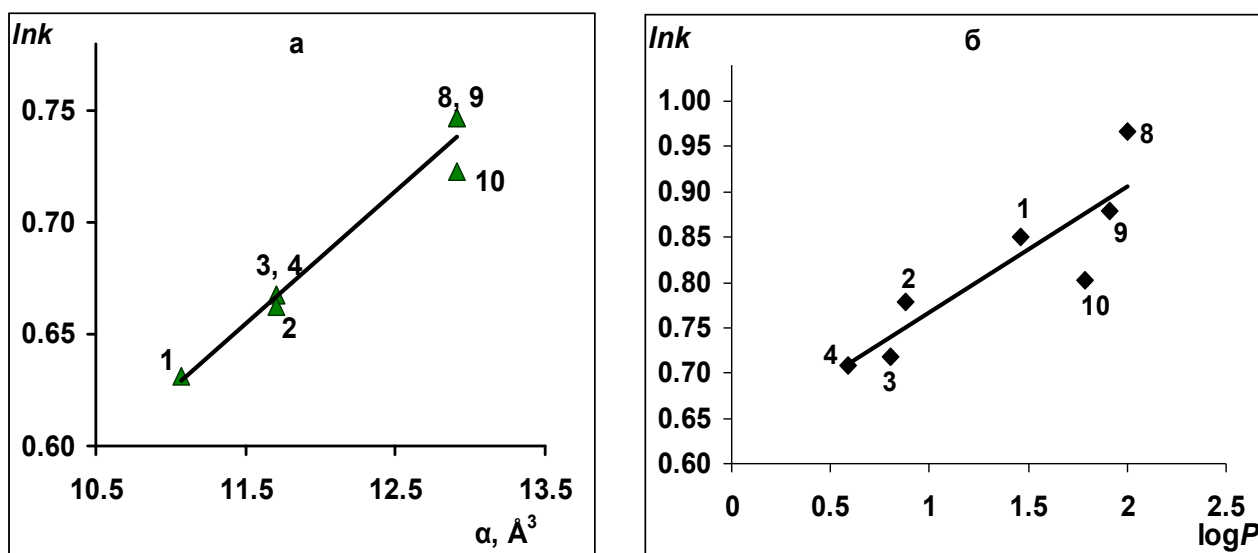


Рис. 41. Зависимости логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола на ПМДН-2 от поляризуемости (а, при составе  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30) и фактора гидрофобности (б, при составе  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70) их молекул. Сорбаты: 1 – фенол, 2 – пирокатехин, 3 – резорцин, 4 – гидрохинон, 8 – *o*-нитрофенол, 9 – *m*-нитрофенол, 10 – *p*-нитрофенол.

Введение в молекулу фенола аминогруппы приводит к увеличению удерживания данных сорбатов при использовании ПФ с высоким содержанием ацетонитрила (> 65 % об.) вследствие основного характера аминогруппы, что свидетельствует о кислотном характере поверхности сорбента. Порядок выхода изомеров  $m < o < p$  (рис. 42).

При этом *o*-аминофенол удерживается слабее *para*-изомера из-за сильной внутримолекулярной связи гидроксильной группы и аминогруппы, что приводит к затруднению взаимодействия полярных молекул *o*-аминофенола и ПМДН. При низком содержании ацетонитрила в ПФ вследствие большого положительного мезомерного эффекта аминогруппы, увеличивающего электронную плотность бензольного кольца, усиливаются неспецифические взаимодействия данных сорбатов с поверхностью сорбента. При этом *o*-аминофенол удерживается сильнее *para*- и *meta*-изомера из-за сильного внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной группы и аминогруппы.

Введение в молекулу фенола электроноакцепторных нитрогрупп приводит, в свою очередь, к меньшему увеличению удерживания данных сорбатов по сравнению с аминофенолами из-за кислотных свойств данных молекул (рис. 42). Удерживание нитропроизводных фенола при низком содержании ацетонитрила увеличивается в ряду *p*-нитрофенол ( $\text{pK}_a=6.96$ ) < *m*-нитрофенол ( $\text{pK}_a=8.16$ ) < *o*-нитрофенол ( $\text{pK}_a=7.04$ ), что, в целом, соответствует уменьшению кислотности гидроксильной группы. В молекуле *p*-нитрофенола сильноакцепторная нитрогруппа оттягивает электронную плотность бензольного кольца и в перераспределении электронной плотности участвует электронная пара кислорода

гидроксильной группы, что приводит к ослаблению связи О-Н и более легкой диссоциации данной группы [275, С. 157-163]. *Орто*-нитрофенол удерживается сильнее *пара*-изомера из-за сильного внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной группы и нитрогруппы [276], что затрудняет диссоциацию кислой гидроксильной группы. *Мета*-нитрофенол занимает особое место в этом ряду, т.к. нитрогруппа оттягивает электронную плотность из бензольного кольца, но при этом гидроксильная группа оказывается не вовлеченной в перераспределение электронной плотности, что, в свою очередь, приводит к ослаблению диссоциации гидроксильной группы и уменьшению кислотных свойств данной молекулы [275]. При высоком содержании ацетонитрила в ПФ адсорбция нитрофенолов оказывается снова выше, чем для фенола, однако, в данном случае отсутствует селективность разделения структурных изомеров.

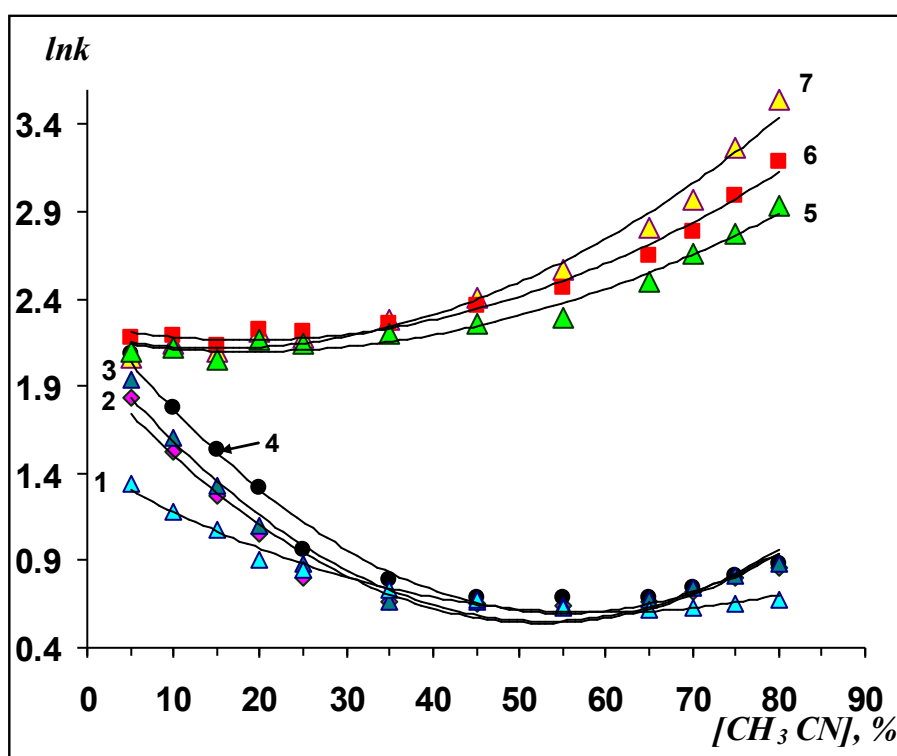


Рис. 42. Зависимости логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола с различными функциональными группами на ПМДН-2 от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 – фенол, 2 – *n*-нитрофенол, 3 – *m*-нитрофенол, 4 – *o*-нитрофенол, 5 – *m*-аминофенол, 6 – *o*-аминофенол, 7 – *n*-аминофенол.

Из рис. 42 следует, что вид зависимостей логарифмов фактора удерживания изомеров аминокфенола от содержания ацетонитрила в ПФ отличается от аналогичных зависимостей для других производных фенола. Наблюдается увеличение селективности удерживания изомеров при большом содержании ацетонитрила (когда реализуется режим жидкостной хроматографии гидрофильных взаимодействий ННЛС) и почти отсутствует при малом

содержании органического компонента (когда реализуется режим водной жидкостной хроматографии PALS). Обратная картина наблюдается для молекул фенолов, обладающих свойствами кислот. Это можно объяснить тем, что, вероятно, механизм удерживания амфотерных изомеров аминифенола отличается от механизма адсорбции производных с кислотными свойствами, так как аминифенолы могут взаимодействовать с поверхностью за счет аминогрупп. При кислотном-основном титровании было показано, что количество кислотных групп на поверхности сорбента превышает количество основных. Взаимодействие молекул аминифенолов с поверхностью усиливается за счет взаимодействия с кислотными центрами поверхности сорбента, а взаимодействие кислых производных фенола возрастает в таком случае с подвижной фазой и наблюдается уменьшение их удерживания.

Для оценки влияния химической структуры молекул на хроматографическое удерживание в качестве соответствующих дескрипторов, можно использовать такие характеристики, как значения  $pK_a$ , молекулярный объем ( $V$ ), дипольный момент ( $\mu$ ), логарифм коэффициента распределения ( $\log P$ ) в системе "н-октанол – вода", поляризуемость ( $\alpha$ ), молекулярная рефракция ( $MR$ ) и другие (табл. 5). Для полученных величин удерживания с применением метода линейной множественной регрессии были проанализированы их корреляции с указанными дескрипторами. Подробные таблицы с рассчитанными коэффициентами корреляции для производных фенола при модифицировании поверхности сорбента  $H_3PO_4$  приведены в приложении 1 (табл. 1.1. П – 4.3. П). В табл. 21 приведены одно-, двух- и трехпараметрические корреляционные уравнения с наилучшими коэффициентами детерминации для производных фенола, обладающих свойствами кислот и аминифенолов при составе ПФ 70 : 30 об. %.

Таблица 21. Корреляционные уравнения для исследуемых производных фенола (ПМДН-2, состав ПФ:  $CH_3CN : H_2O$  70 : 30 об. %)

Корреляционное уравнение для производных фенола, обладающих свойствами кислот	$R^2$
$\ln k = 0.300 + 0.014MR$	0.960
$\ln k = -0.030 + 0.060\alpha$	0.968
$\ln k = 0.189 + 0.016MR - 0.007\mu$	0.980
$\ln k = 0.088 + 0.018MR - 0.005\mu + 0.006pK_{a1}$	0.982
Корреляционное уравнение для изомеров аминифенола	$R^2$
$\ln k = -1.180 + 0.400pK_{a1}$	0.585
$\ln k = 1.62 + 0.25pK_{BH+}$	0.999

Из табл. 21 и табл. 1.1. П – 1.5. П следует, что основное влияние на величину адсорбции производных фенола, обладающих свойствами кислот, оказывает поляризуемость

молекулы и молекулярная рефракция. Величины вероятности наблюдения распределения Стьюдента  $p$  для остальных молекулярных дескрипторов свидетельствуют о том, что эти параметры являются статистически незначимыми и не вносят существенного изменения в величину коэффициента детерминации. Поляризуемость молекулы и молекулярная рефракция связаны и сильно коррелируют между собой ( $R^2=0,993$ , см. табл. 1.2. П). Поляризуемость – свойство атома или молекулы приобретать дипольный момент в электрическом поле или количественная характеристика способности зарядов атома или молекулы к смещению. Молекулярная рефракция – свойство, характеризующее поляризацию 1 моль вещества [277, С. 11-16]. Таким образом, молекулярная рефракция характеризует макросистему (1 моль вещества), тогда как поляризуемость относится к 1 молекуле. В связи с этим двухпараметрические и трехпараметрические уравнения для исследуемых производных фенола были проанализированы с каждым из этих параметров отдельно.

Данные, приведенные в табл. 21, подтверждают предположение о том, что механизм адсорбции амфотерных соединений отличается от механизма адсорбции молекул кислот. Факторы удерживания изомеров аминифенола коррелируют с показателями констант кислотности сопряженной кислоты  $pK_{BH^+}$ , т.е. вступают во взаимодействия с поверхностью сорбента, в основном, за счет основных аминогрупп.

Известно, что неспецифические межмолекулярные взаимодействия определяются, в основном, объемом молекулы, и свойствами, зависящими от объема молекулы, такими как поляризуемость и молекулярная рефракция [2]. Коэффициенты корреляционных уравнений для исследуемых производных фенола при  $CH_3CN : H_2O$  20 : 80 об. % приведены в табл. 22 (табл. 3.1 П – 4.3. П).

Таблица 22. Корреляционные уравнения для исследуемых производных фенола (ПМДН-2, состав подвижной фазы  $CH_3CN : H_2O$  20 : 80 об. %)

Корреляционное уравнение для производных фенола, обладающих свойствами кислот	$R^2$
$\ln k = 0.339 + 0.819 \log P$	0.912
$\ln k = -1.037 + 0.015V + 0.708 \log P$	0.958
$\ln k = -1.425 + 0.075\alpha + 0.010V + 0.672 \log P$	0.960
Корреляционное уравнение для исследуемых производных аминифенолов	$R^2$
$\ln k = 2.455 - 0.151\mu$	0.942

Из данных, представленных в табл. 22, следует, что удерживание кислотных производных фенола увеличивается с возрастанием значений  $\log P$  (рис. 41, б), объемов и поляризуемости молекул, что является вполне закономерным, поскольку поверхность ПМДН также является относительно гидрофобной [124, 278]. Адсорбция аминифенолов



увеличивается с уменьшением дипольного момента молекулы. Как и при использовании ПФ 70 : 30 об. %, для производных фенола, обладающих свойствами кислот наблюдается преимущественная корреляция одного параметра с величиной адсорбции сорбатов. В данном случае это фактор гидрофобности молекул. Что подтверждает преобладание неспецифических взаимодействий при увеличении содержания воды в ПФ.

Помимо оценки взаимосвязи удерживания (адсорбции) сорбатов с их физико-химическими дескрипторами для характеристики межмолекулярных взаимодействий в хроматографических системах также довольно часто используется сольватационная модель [255], базирующаяся на линейном отношении энергии сольватации (ЛОЭС). В соответствии с этой моделью зависимость между логарифмом фактора удерживания ( $\log k$ ) и параметрами, характеризующими свободную энергию взаимодействия в системе, может быть представлена следующим соотношением:

$$\log k = c + s \pi_2^* + a \alpha_2^H + b \beta_2^H + v V_2, \quad (48)$$

где  $c$  – константа, не зависящая от природы сорбата, коэффициент  $s$  отражает вклад в удерживание полярности и поляризуемости сорбента,  $a$  и  $b$  – способности принимать и отдавать электронную пару при образовании водородной связи,  $v$  – гидрофобности неподвижной фазы;  $\pi_2^*$ ,  $\alpha_2^H$ ,  $\beta_2^H$ ,  $V_2$  – дескрипторы, характеризующие соответствующие свойства сорбата.

Установлено, что при составе ПФ 70 : 30 об. % удерживание производных фенола, обладающих свойствами кислот, на ПМДН-2 в наибольшей степени коррелирует с сольватохромным параметром  $\pi_2^*$ , т.е. с полярностью/поляризуемостью молекул (рис. 43). Именно с поляризуемостью и молекулярной рефракцией получены лучшие коэффициенты линейной корреляции при использовании физико-химических дескрипторов (рис. 41). Также установлено, что удерживание сорбатов при составе ПФ 70 : 30 об. % на ПМДН-2 хорошо коррелирует с параметром  $\alpha_2^H$ , т.е. со способностью сорбата отдавать электронную пару при образовании водородной связи. Что является закономерным, так как рассматриваемые производные фенола обладают кислотными свойствами и при образовании водородной связи являются донорами электронной пары.

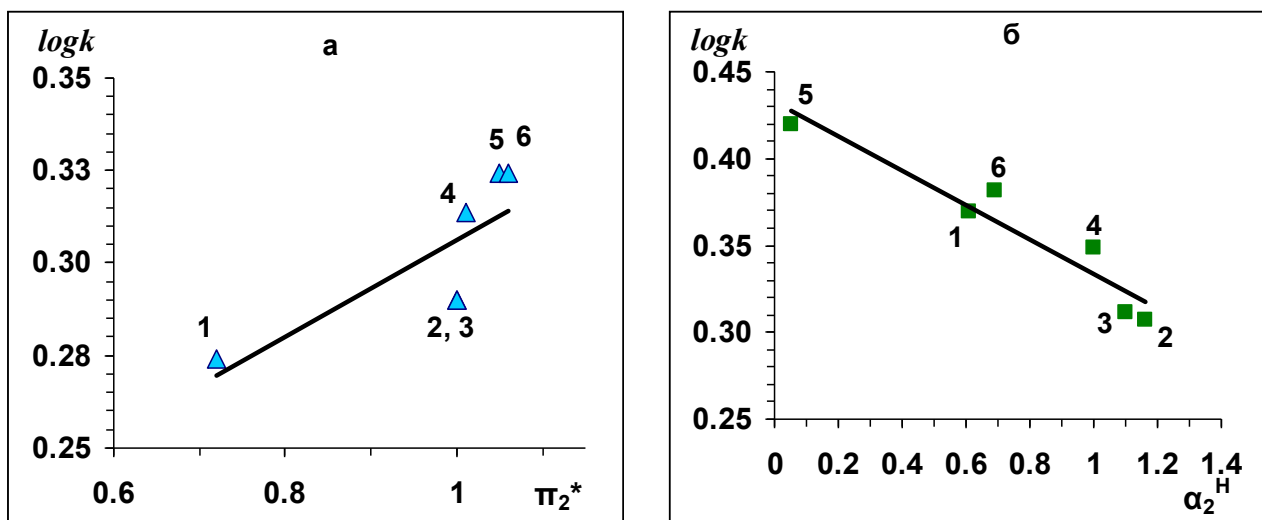


Рис. 43. Зависимость логарифма фактора удерживания производных фенола, обладающих свойствами кислот, от сольватохромных параметров  $\pi_2^*$  (а) и  $\alpha$  (б) на ПМДН-2 при составе ПФ 70 : 30 об. %. Сорбаты: 1 – фенол, 2 – резорцин, 3 – гидрохинон, 4 – *n*-нитрофенол, 5 – *o*-нитрофенол, 6 – *m*-нитрофенол.

В данной работе в качестве неподвижной фазы выступает полярный ПМДН, а в качестве подвижной фазы – полярные смеси вода-ацетонитрил. Поэтому кроме взаимодействий молекул сорбатов с поверхностью сорбента, также необходимо учитывать взаимодействия сорбатов с молекулами подвижной фазы. В первую очередь необходимо оценить влияние полярности ПФ на адсорбцию веществ. В таком случае удобно использовать нормализованный параметр полярности Димрота-Рейхардта  $E_N^T$  [279], который включает в себя сольватохромные параметры смесей ацетонитрил-вода. На рис. 44 приведены зависимости логарифмов факторов удерживания фенола, *n*-нитрофенола, *o*-аминофенола и *n*-аминофенола от  $E_N^T$  для ПМДН-2 (модифицированном ортофосфорной кислотой).

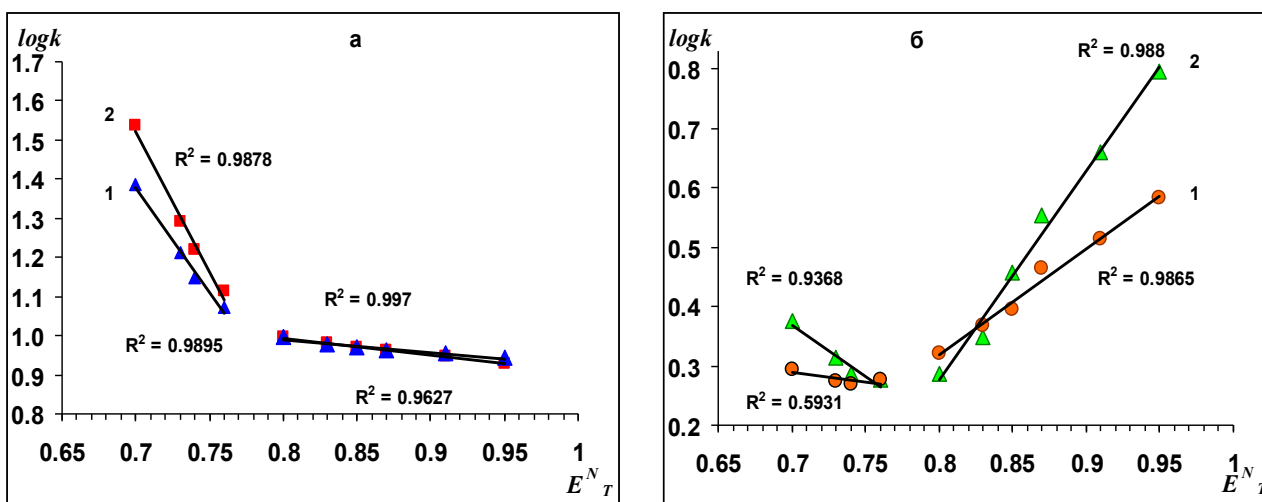


Рис. 44. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\log k$  производных фенола обладающих от параметра полярности  $E_N^T$  на ПМДН-2: (а) 1 – *o*-аминофенол, 2 – *n*-аминофенол; (б) 1 – фенол, 2 – *n*-нитрофенол.

Из рис. 44 следует, что зависимости не являются линейными. Однако можно выделить участки при малом содержании ацетонитрила (от 5 до 30 об. %) и при большом содержании ацетонитрила (от 55 до 80 об. %), которые близки к линейным. Интересно отметить, что при увеличении полярности ПФ наблюдается уменьшение адсорбции амфотерных аминифенолов: более выраженное при большом содержании ацетонитрила в ПФ, и менее резкое – при малом. В случае же производных фенола, обладающими свойствами кислот происходит уменьшение адсорбции при высоком содержании ацетонитрила и уменьшении полярности ПФ, и увеличение – при малом содержании и увеличении полярности ПФ. Это может быть связано с тем, что при  $pH=2,7$  аминогруппа амфотерных *o*-аминифенола и *n*-аминифенола протонирована и при увеличении содержания воды в ПФ взаимодействие полярных ионизированных молекул с ПФ становится сильнее, чем взаимодействие с неподвижной фазой. Вследствие этого, адсорбция аминифенолов монотонно уменьшается с возрастанием содержания воды в ПФ.

#### **4.1.2. Влияние модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза на закономерности адсорбции производных фенола**

Из раздела 3.3., посвященного влиянию модифицирования поверхности ПМДН на его адсорбционные свойства, следует, что обработка сорбента кислотой или основанием приводит к переводу кислотных групп на поверхности в протонную или катионную форму, а также протонированию или модифицированию основных групп ПМДН. Схематичное изображение модифицирования поверхностных групп ПМДН при обработке его различными способами приведено на рис. 45.

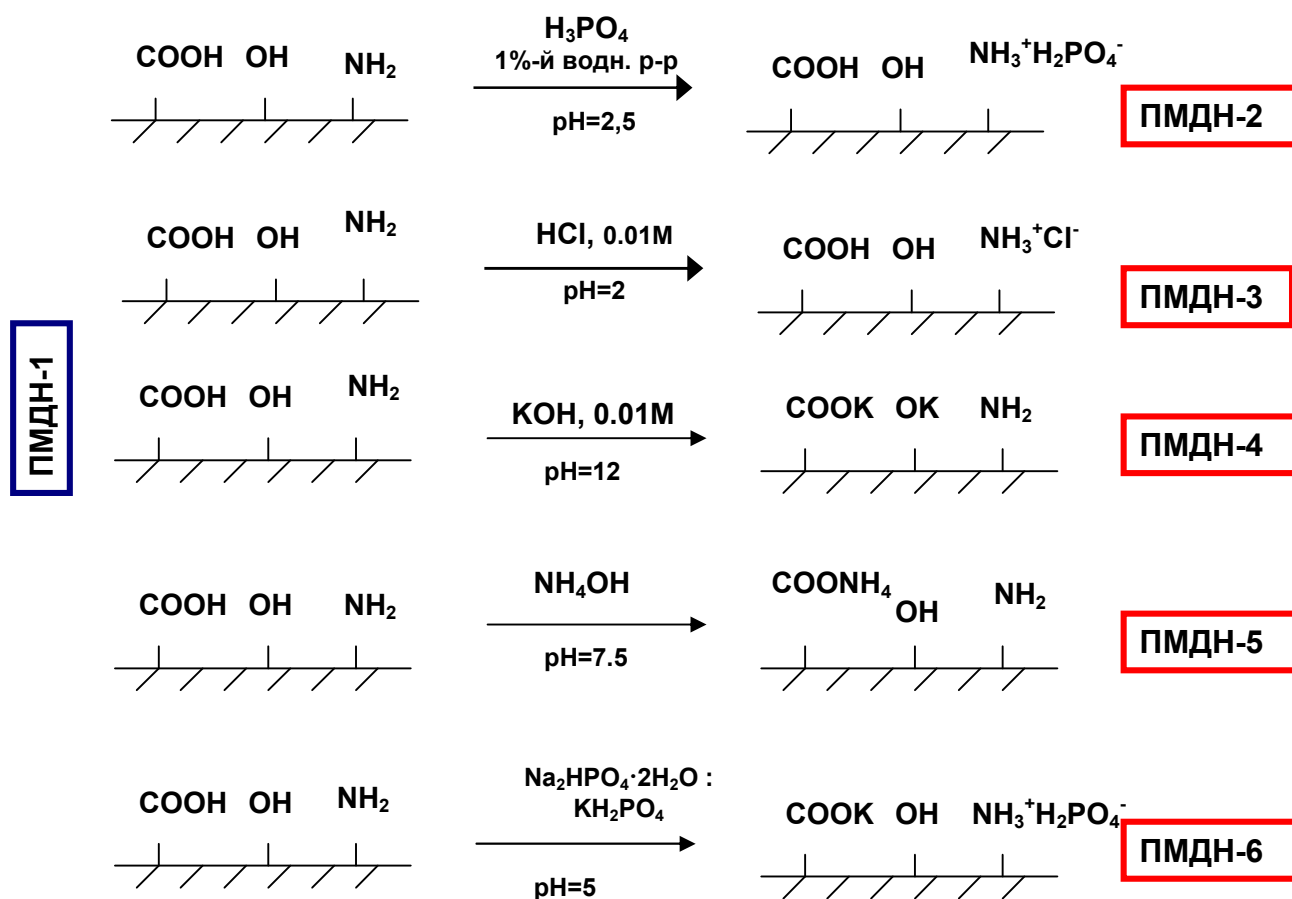


Рис. 45. Схематичное изображение модифицирования поверхностных групп ПМДН при обработке его различными способами.

В предыдущем разделе были приведены результаты исследования, полученные при обработке и динамическом модифицировании сорбента раствором кислоты (ПМДН-2). На рис. 46-47 представлены зависимости логарифмов факторов удерживания производных фенола при модифицировании поверхности сорбента гидроксидом аммония и переводе кислотных групп в катионную форму (ПМДН-5). При этом величина рН ПФ составляла 7.5.

Из рис. 46-47 следует, что зависимости логарифма фактора удерживания от объемного содержания ацетонитрила в ПФ для производных фенола с гидроксильными группами, аминафенолов и нитрофенолов проходят через минимум при 60-65 об. % ацетонитрила.

В случае производных фенола с двумя гидроксильными группами адсорбция пирокатехина оказывается максимальной по сравнению с другими гидроксипроизводными при любом содержании ацетонитрила в ПФ. Более сильное удерживание пирокатехина связано с относительно слабым взаимодействием кислотных гидроксильных групп в молекуле с подвижной фазой из-за внутримолекулярной водородной связи, между двумя ОН- группами, находящимися в *орто*-положении в бензольном кольце. Опять же наблюдается небольшая разница в адсорбции молекул при большом содержании

ацетонитрила, что также можно объяснить близостью величин констант кислотности сорбатов.

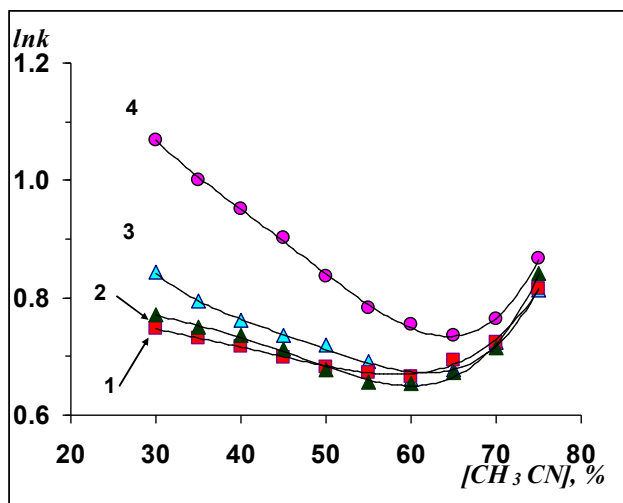


Рис. 46. Зависимости логарифмов факторов удерживания производных фенола с гидроксильными группами на ПМДН-5 от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 – гидрохинон, 2 – резорцин, 3 – фенол, 4 – пирокатехин.

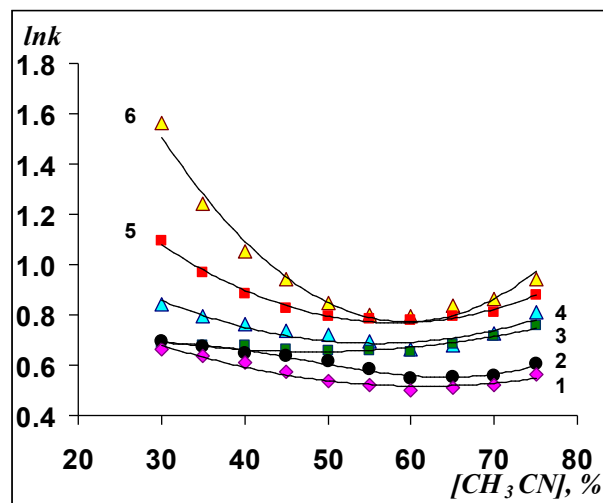


Рис. 47. Зависимости логарифмов факторов удерживания производных фенола с различными функциональными группами на ПМДН-5 от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 – *p*-нитрофенол, 2 – *o*-нитрофенол, 3 – *m*-нитрофенол, 4 – фенол, 5 – *o*-аминофенол, 6 – *p*-аминофенол.

Адсорбция аминофенолов снова оказывается выше, чем других сорбатов (рис. 47). Однако, удерживание аминофенолов значительно снижается по сравнению с их адсорбцией на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе, модифицированном кислотой (рис. 42). Это связано с блокированием кислотных центров сорбента. При этом изменяется вид самой зависимости. Наибольшая селективность разделения структурных изомеров наблюдается при низком содержании ацетонитрила (в случае реализации режима PALC), а минимальная – при высоком содержании (режим HILIC).

Введение в молекулу фенола электроноакцепторных нитрогрупп приводит, в свою очередь, к уменьшению удерживания данных сорбатов из-за более сильных кислотных свойств этих молекул (рис. 47). Удерживание нитропроизводных фенола увеличивается в ряду *p*-нитрофенол ( $pK_a=6.96$ ) < *o*-нитрофенол ( $pK_a=7.04$ ) < *m*-нитрофенол ( $pK_a=8.16$ ) < фенол ( $pK_a=9.79$ ), что соответствует уменьшению кислотности гидроксильной группы.

На рис. 48 приведена зависимость фактора удерживания производных фенола от показателя константы кислотности гидроксильных групп для ряда замещенных фенолов со значениями  $pK_a$  в интервале 7.04-10.45 (табл. 5). Из рис. 48 следует, что удерживание всех производных фенола обратно пропорционально кислотности функциональной группы сорбата и сильно коррелирует с этой величиной. Таким образом, удерживание

аминофенолов в данном случае коррелирует с показателями констант кислотности гидроксильной группы сорбатов, что свидетельствует об изменении механизма удерживания данных производных на модифицированной поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза.

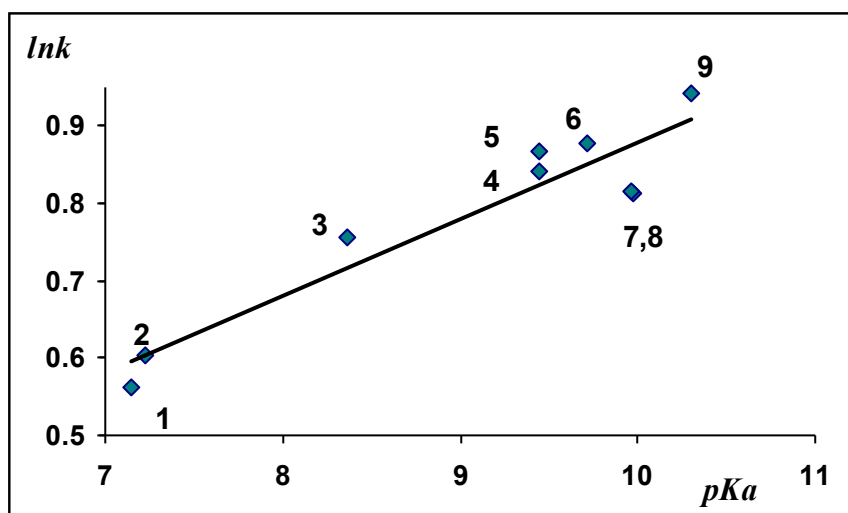


Рис 48. Зависимости логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола при содержании ацетонитрила 75 об. % на ПМДН-5 от показателя константы кислотности сорбатов: 1 – *p* – нитрофенол, 2 – *o* – нитрофенол, 3 – *m* – нитрофенол, 4 – пирокатехин, 5 – резорцин, 6 – *o* – аминофенол, 7 – гидрохинон, 8 – фенол, 9 – *p* – аминофенол.

Для полученных величин удерживания были проанализированы их корреляции с другими физико-химическими параметрами (табл. 4). Коэффициенты корреляционных уравнений приведены в табл. 23, из которой следует, что факторы удерживания фенолов коррелируют не только с  $pK_a$  сорбатов, но и с дипольными моментами и поляризуемостью молекул фенолов.

Таблица 23. Корреляционные уравнения для исследованных производных фенола (ПМДН-5, состав ПФ:  $\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O}$  70 : 30 об. %)

Корреляционное уравнение для производных фенола, обладающих свойствами кислот	$R^2$
$\ln k = 0.078 + 0.069 pK_{a1}$	0.804
$\ln k = -1.253 + 0.114 pK_{a1} + 0.078 \alpha$	0.867
$\ln k = -1.485 + 0.138 pK_{a1} + 0.022 \mu + 0.075 \alpha$	0.909
Корреляционное уравнение для всех исследованных производных фенола	$R^2$
$\ln k = -0.012 + 0.081 pK_{a1}$	0.838
$\ln k = -1.018 + 0.105 pK_{a1} + 0.065 \alpha$	0,923
$\ln k = -0.950 + 0.114 pK_{a1} + 0.049 \alpha + 0.016 \mu$	0,938

Вместе с тем, из анализа данных табл. 23 следует, что удерживание сорбатов, в основном, определяется показателем константы кислотности соединений. При этом, корреляционные уравнения, полученные для всех исследованных производных фенола, по сравнению с корреляциями для производных фенола, обладающих свойствами кислот, характеризуются лучшими коэффициентами детерминации. Это также свидетельствует о том, что исследуемые сорбаты адсорбируются на поверхности ПМДН-5 при составе ПФ 70 : 30 об. % по схожему механизму и преимущественно за счет специфических взаимодействий.

При использовании ПФ с невысоким содержанием ацетонитрила (< 30 об. %) удерживание дигидроксibenзолов возрастает в ряду гидрохинон ( $\mu=0$ ) < резорцин ( $\mu=1.53$ ) < пирокатехин ( $\mu=2.58$ ), т.е. в порядке увеличения дипольных моментов молекул.

Введение аминогруппы в молекулу фенола приводит к увеличению удерживания аминифенолов вследствие большого положительного мезомерного эффекта аминогруппы, увеличивающего электронную плотность бензольного кольца, что усиливает специфические взаимодействия с поверхностью сорбента. При этом *o*-аминифенол удерживается слабее *para*-изомера из-за сильного внутримолекулярного взаимодействия гидроксильной группы и аминогруппы. Введение в молекулу фенола электроноакцепторной нитрогруппы приводит, в свою очередь, к уменьшению удерживания данных сорбатов из-за пониженной электронной плотности в бензольном кольце.

Коэффициенты корреляционных уравнений для исследуемых производных фенола при малом содержании ацетонитрила приведены в табл. 24.

Таблица 24. Корреляционные уравнения для исследованных производных фенола (ПМДН-5, состав подвижной фазы CH<sub>3</sub>CN : H<sub>2</sub>O 30 : 70 об. %)

Корреляционное уравнение для всех исследуемых производных фенола	R <sup>2</sup>
$\ln k = 1.238 - 0.315 \log P$	0.688
$\ln k = 1.120 - 0.417 \log P + 0.093\mu$	0,835
$\ln k = -0.290 + 0.131pKa_1 - 0.298 \log P + 0.141\mu$	0,895

Удерживание фенолов увеличивается с уменьшением значений  $\log P$ , уменьшением кислотности соединения и возрастанием дипольного момента.

При составе ПФ 30:70 об. %. удерживание производных фенола, обладающих свойствами кислот, на ПМДН-5 в наибольшей степени снова коррелирует с сольватохромным параметром  $\pi_2^*$  (рис. 49). Однако в данном случае происходит уменьшение адсорбции сорбатов при увеличении величин их параметров  $\pi_2^*$ . Это может быть связано с тем, что при модифицировании сорбента основанием рН водно-органической ПФ составляет 7,5. В этих условиях кислые производные фенола с низкими показателями константы кислотности находятся в частично ионизированной и частично молекулярной

формах. Взаимодействие полярных ионизированных молекул становится сильнее с ПФ, чем взаимодействие с поверхностью ПМДН. Поэтому адсорбция кислых производных фенола снижается при увеличении кислотности соединения. Это отражается и в положительном вкладе в адсорбцию сорбатов их величин  $pK_{a1}$  (см. табл. 8.2-8.5. П).

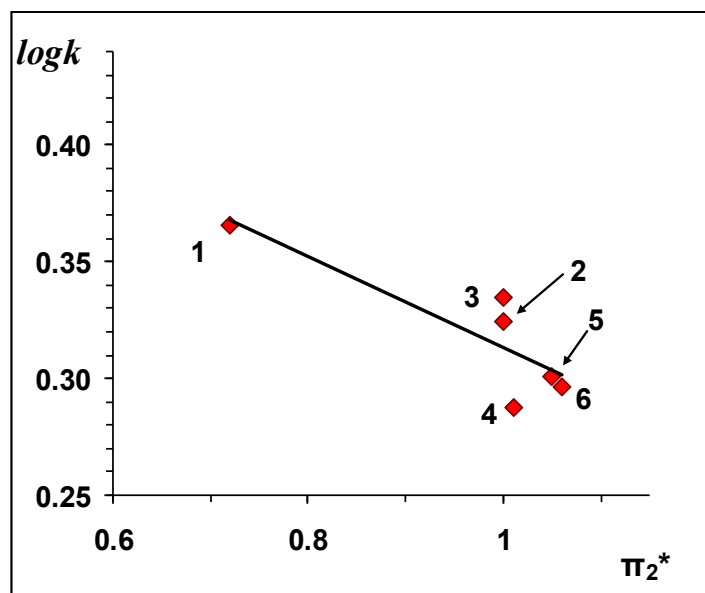


Рис 49. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\log k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот от сольватохромного параметра  $\pi_2^*$  на ПМДН-5 при составе ПФ 30 : 70 об. %. Сорбаты: 1 – фенол, 2 – резорцин, 3 – гидрохинон, 4 – *n*-нитрофенол, 5 – *o*-нитрофенол, 6 – *m*-нитрофенол.

Для данной сорбционной системы необходимо также оценить влияние ПФ на адсорбцию веществ на поверхности ПМДН. На рис. 50 приведены зависимости логарифмов факторов удерживания фенола, *n*-нитрофенола, *o*-аминофенола и *n*-аминофенола от параметра полярности водно-органического раствора  $E_N^T$  (параметра Димрота-Рейрхардта) для ПМДН-5 (модифицированном гидроксидом аммония).

Из рис. 50 видно, что для рассматриваемых сорбатов зависимости  $\log k - E_N^T$  являются однотипными и происходит уменьшение адсорбции при возрастании полярности ПФ (при малом содержании ацетонитрила) и увеличение адсорбции при большом содержании органического компонента.



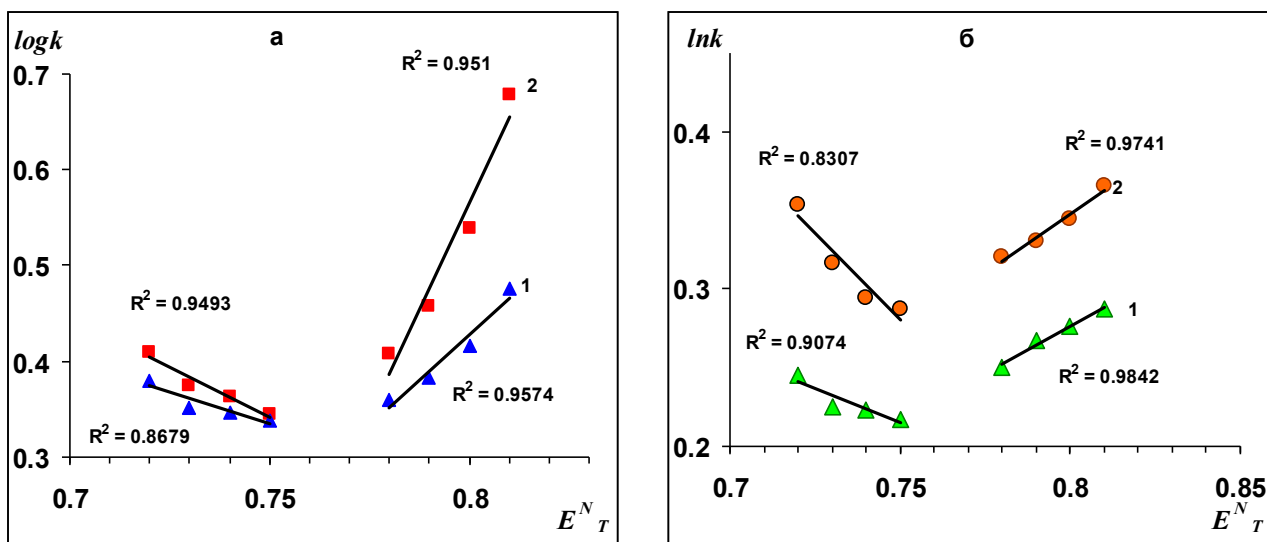


Рис. 50. Зависимость логарифма фактора удерживания производных фенола от параметра полярности  $E_N^T$  на ПМДН-5: (а) 1 – *o*-аминофенол, 2 – *n*-аминофенол; (б) 1 – *n*-нитрофенол, 2 – фенол.

При этом из сравнения рис. 44 и 50 следует, что увеличение адсорбции при возрастании параметра  $E_N^T$  ПФ при нейтральном рН (ПМДН-5) не так явно выражено как в случае кислой среды. Вероятно, это связано с преимущественным нахождением сорбатов в молекулярной форме в данных условиях и меньшим взаимодействием молекул сорбатов с ПФ.

#### 4.1.3. Влияние температуры на сорбцию производных фенола на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе

В работе исследована сорбция ряда производных фенола на поверхности ПМДН в температурном интервале 45-65 °С. На основании полученных данных построены зависимости  $\ln k = f(1000/T)$  (рис. 51).

Из рис. 51 следует, что при использовании ПФ с содержанием ацетонитрила 30 % об. при повышении температуры для большинства сорбатов наблюдается закономерное уменьшение удерживания, кроме молекул *n*-аминофенола, для которых удерживание возрастает с повышением температуры (рис. 51).

В случае модифицирования поверхности сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  и переводе кислотных групп в катионную форму возрастание удерживания при увеличении температуры наблюдается для молекул пирокатехина и *o*-нитрофенола (рис. 52).

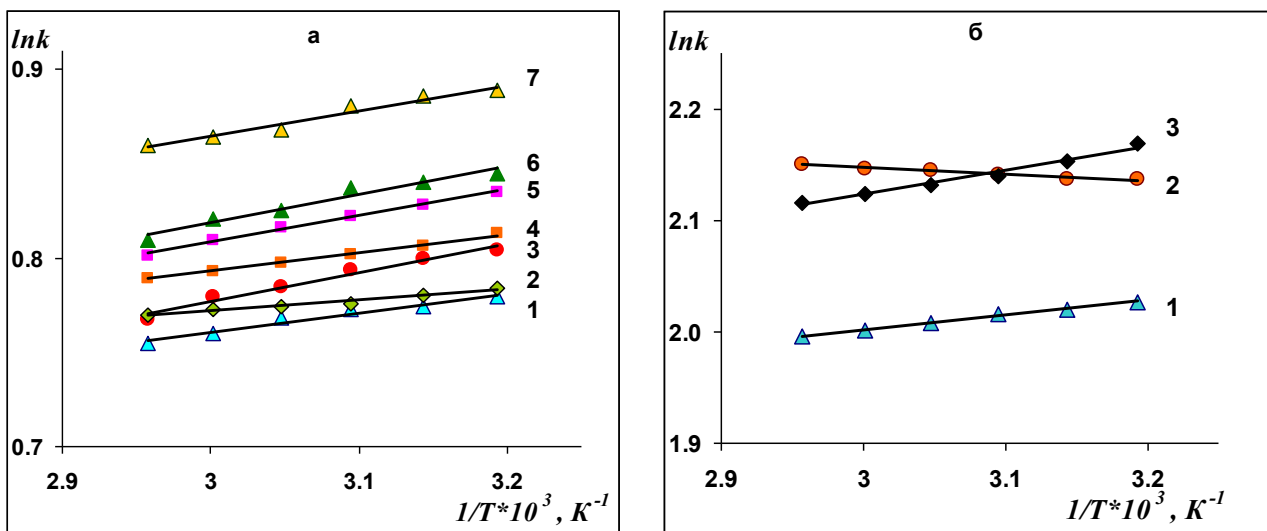


Рис. 51. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки 1000/T при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 для производных фенола на ПМДН-2 (а): 1 – резорцин, 2 – пирокатехин, 3 – гидрохинон, 4 – фенол, 5 – *n*-нитрофенол, 6 – *m*-нитрофенол, 7 – *o*-нитрофенол; (б): 1 – *m*-аминофенол, 2 – *n*-аминофенол, 3 – *o*-аминофенол.

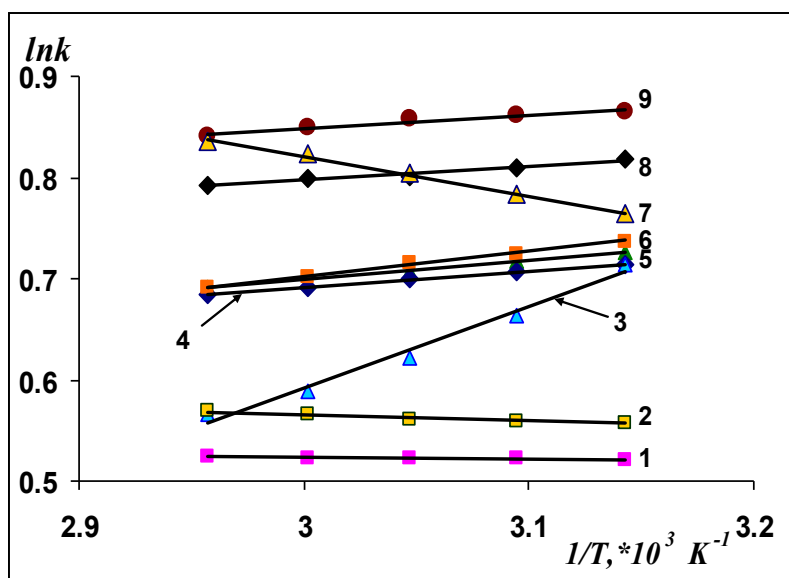


Рис. 52. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки 1000/T при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 для производных фенола на ПМДН-5: 1 – *n*-нитрофенол, 2 – *o*-нитрофенол, 3 – *m*-нитрофенол, 4 – резорцин, 5 – гидрохинон, 6 – фенол, 7 – пирокатехин, 8 – *o*-аминофенол, 9 – *n*-аминофенол.

Молекулы пирокатехина и *o*-нитрофенола за счет внутримолекулярной ассоциации заместителей образуют объемные структуры (рис. 53) [280].



Рис. 53. Внутримолекулярная ассоциация молекул *o*-нитрофенола и пирокатехина

Возрастание удерживания при увеличении температуры возможно, в частности, в том случае, если в ПФ присутствует сильносорбируемый компонент, молекулы которого на полярном сорбенте при низких температурах блокируют наиболее активные центры и объемные слабополярные молекулы анализируемых веществ не в состоянии их вытеснить. С повышением температуры специфическое взаимодействие уменьшается и объемные молекулы анализируемых веществ за счет большего дисперсионного взаимодействия уже способны вытеснить молекулы сильносорбируемого компонента и сорбироваться на поверхности ПМДН [281, С. 73-76].

Используя полученные зависимости  $\ln k = f(1000/T)$ , были рассчитаны изменения значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса конкурентной сорбции ряда производных фенола на ПМДН, модифицированного кислотой (табл. 25) и основанием (табл. 26).

Таблица 25. Изменения значений энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на ПМДН-2.

Сорбат	CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O, % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Фенол	70:30	0.7±0.09	15.8±0.49	5,4±0.12
	50:50	1.1±0.07	14.7±0.39	5,5±0.08
	30:70	0.7±0.05	16.2±0.16	5,6±0.15
Пирокатехин	70:30	0.5±0.06	16.4±0.20	5,4±0.06
	50:50	0.8±0.06	15.5±0,08	5,4±0.11
	30:70	0.4±0.06	16.9±0.49	5,5±0.12
Резорцин	70:30	0.8±0.04	15.5±0.41	5,4±0.14
	50:50	0.8±0.05	15.5±0.47	5,4±0.07
	30:70	0.9±0.09	15.5±0.33	5,5±0.09
Гидрохинон	70:30	0.5±0.09	16.4 ±0.57	5,4±0.06
	50:50	1.1±0.16	14,7±0.49	5,5±0.17
	30:70	1.4±0.08	14.1±0.80	5,6±0.12
<i>o</i> -Аминофенол	70:30	2.2±0.14	28.7±0.67	10,8±0.49
	50:50	0.6±0.10	29.7±0.31	9,5±0.25
	30:70	1.6±0.06	24.7±0.81	9,0±0.15
<i>m</i> -Аминофенол	70:30	3.3±0.02	22.3±0.11	9,9±0.21
	50:50	1.5±0.08	25.1±0.17	9,0±0.19
	30:70	1.1±0.07	25.0±0.52	8,6±0.17
<i>p</i> -Аминофенол	70:30	-1.8±0.08	43.8±0.55	11,2±0.22
	50:50	0.3±0.05	31.5±0.17	9,7±0.21
	30:70	-0.6±0.11	31.4±0.35	8,8±0.14
<i>o</i> -Нитрофенол	70:30	0.6±0.06	16.2±0.18	5,4±0.09
	50:50	0.8±0.18	15.6±0.56	5,5±0.11
	30:70	1.2±0.05	15.3±0.38	5,8±0.07
<i>m</i> -Нитрофенол	70:30	0.8±0.07	15.3±0.06	5,4±0.08
	50:50	0.8±0.03	15.6±0.31	5,4±0.08
	30:70	1.4±0.47	14.5±0.44	5,5±0.12

<i>n</i> -Нитрофенол	70:30	0.8±0.04	15.4±0.41	5,4±0.11
	50:50	0.7±0.08	15.7±0.03	5,4±0.14
	30:70	1.2±0.03	14.9±0.07	5,7±0.13

Таблица 26. Изменения значений энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на ПМДН-5.

Сорбат	CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O, % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Фенол	70:30	1.6±0.05	11.6±0.55	5,1±0.08
	50:50	-1.1±0.06	21.2±0.80	5,2±0.11
	30:70	1.2±0.11	15.2±0.89	5,7±0.12
Гидрохинон	70:30	1.1±0.04	12.9±0.67	5,0±0.11
	50:50	0.5±0.01	16.2±0,42	5,3±0.08
	30:70	0.3±0.08	17.2±0.12	5,4±0.09
Резорцин	70:30	1.1±0.03	13.7±0.09	5,1±0.13
	50:50	1.0±0.01	14.2±0.32	5,3±0.21
	30:70	0.7±0.03	16.0±0.33	5,5±0.15
Пирокатехин	70:30	-3.5±0.11	28.6±0.60	5,0±0.16
	50:50	-7.5±0.24	43±1.9	5,3±0.14
	30:70	0.4±0.02	18.8±0.80	6,0±0.08
<i>n</i> -Аминофенол	70:30	0.9±0.06	15.6±0.39	5,6±0.09
	50:50	2.0±0.06	12.5±0.23	5,7±0.07
	30:70	2.8±0.05	12.0±0.36	6,3±0.08
<i>o</i> -Аминофенол	70:30	0.9±0.03	15.2±0.53	5,4±0.08
	50:50	1.4±0.07	14.1±0.38	5,6±0.09
	30:70	3.4±0.03	7.9±0.21	5,7±0.12
<i>m</i> -Нитрофенол	70:30	6.7±0.05	-3.3±0.07	5,7±0.15
	50:50	0.8±0.02	15.4±0.49	5,4±0.11
	30:70	0.3±0.04	16.6±0.21	5,2±0.18
<i>o</i> -Нитрофенол	70:30	-0.5±0.02	18.0±0.72	4,9±0.19
	50:50	-0.5±0.03	18.8±0.31	5,1±0.15
	30:70	0.7±0.05	15.4±0.40	5,3±0.12
<i>n</i> -Нитрофенол	70:30	-0.2±0.01	16.6±0.01	4,7±0.07
	50:50	0.25±0.008	15.8±0.03	5,0±0.05
	30:70	0.6±0.03	15.4±0.42	5,2±0.03

Приведенные в табл. 25-26 данные показывают, что энтальпийный и энтропийный факторы, рассчитанные из зависимостей  $\ln k = f(1000/T)$ , изменяются симбатно. В то же время, отсутствует постоянство в изменении  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при изменении состава ПФ. Это, вероятно, связано с конкурентным характером сорбции и многообразием возможных межмолекулярных взаимодействий и различием вкладов энтальпийного и энтропийного факторов при конкурентной сорбции веществ. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса имеют отрицательные значения ( $\Delta G < 0$ ), что свидетельствует о самопроизвольности

процесса. Кроме того  $\Delta G$  монотонно убывает при уменьшении содержания ацетонитрила в ПФ для производных фенола, обладающих свойствами кислот, и увеличивается для изомеров аминифенола при модифицировании поверхности ПМДН кислотой. Монотонное уменьшение изменений энергии Гиббса при увеличении содержания воды в ПФ наблюдается для всех производных фенола на ПМДН-5.

Было установлено проявление термодинамического компенсационного эффекта, который выражается линейной зависимостью между параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и свидетельствует о подобии физико-химических процессов для рассматриваемого ряда соединений (рис. 54). Термодинамический компенсационный эффект формулируется следующим образом: изменения констант равновесия одностипных процессов, вызванные изменениями энтальпий  $\Delta H$ , частично компенсируются соответствующими изменениями энтропии  $\Delta S$  [282, С. 245].

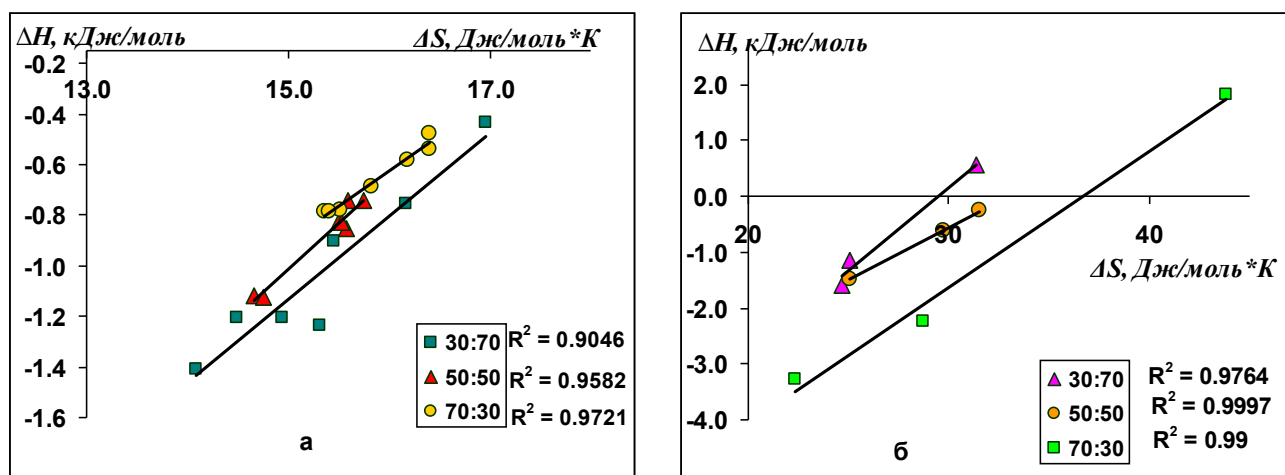


Рис. 54. Зависимость изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  производных фенола кислотного характера (а) и аминифенолов (б) на ПМДН, модифицированного кислотой (ПМДН-2), при различных объемных соотношениях  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$

Из рис. 54 а и б, следует, что для производных фенола кислотного характера (а) и аминифенолов (б) тангенс угла наклона зависимостей изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  от изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  не одинаков и изменяется при различных составах ПФ, что свидетельствует о различии механизмов адсорбции данных соединений.

В случае перевода поверхностных кислотных групп сорбента в катионную форму наблюдается постоянство тангенса угла наклона зависимостей изменения энтальпии конкурентной сорбции  $\Delta H$  от изменения энтропии конкурентной сорбции  $\Delta S$  для всех производных фенола и, соответственно, изменение свободной энергии Гиббса

взаимодействия при температуре компенсации  $\beta$  является константой для данной сорбционной системы (рис. 55).

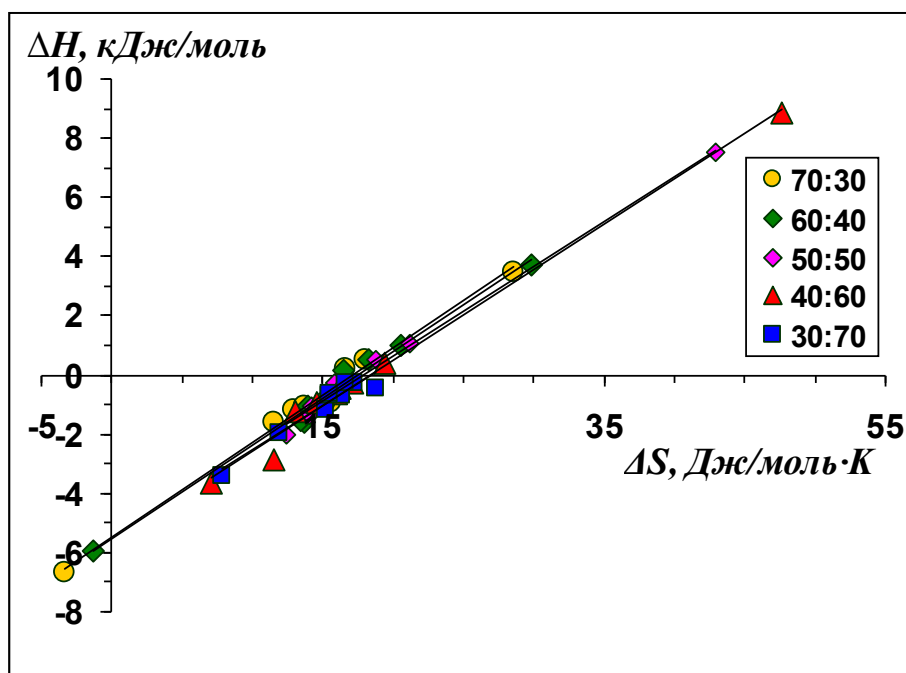


Рис. 55. Зависимость изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  производных фенола на ПМДН-5 при различных объемных соотношениях  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ .

В табл. 27 приведены значения температур компенсации  $\beta$  и изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_\beta$  при температуре компенсации. Физический смысл температуры компенсации заключается в том, что при этой температуре изменение энтальпии полностью компенсируется соответствующим изменением энтропии таким образом, что свободная энергия Гиббса является константой [283].

Таблица 27. Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_\beta$  при температуре компенсации  $\beta$  для производных фенола на ПМДН-2 и ПМДН-5.

Сорбаты	Способ модифицирования	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$	$\beta$	$\Delta G_\beta$
Производные фенола, обладающие свойствами кислот	ПМДН-2	70:30	276	-5,0
		50:50	364	-6,5
		30:70	329	-6,1
Аминофенолы	ПМДН-2	70:30	243	-8,9
		50:50	189	-6,2
		30:70	299	-8,8
Производные фенола	ПМДН-5	70:30	304	-5,4
		50:50		
		30:70		

Критерием оценки достоверности полученных величин может служить несоответствие среднегармонической температуры эксперимента ( $T_{hm}$ ) температуре компенсации  $\beta$  [283]. В настоящей работе  $T_{hm} = 328.5$  К. Следовательно, полученные температуры компенсации и изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{\beta}$  при температуре компенсации  $\beta$  можно считать достоверными (кроме зависимости при составе ПФ  $CH_3CN:H_2O$  30:70). Изменение величин свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{\beta}$  при температуре компенсации  $\beta$  и температуры компенсации  $\beta$  при различных составах ПФ в случае обработки поверхности сорбента ортофосфорной кислотой (ПМДН-2) может свидетельствовать об изменении селективности сорбции тестовых сорбатов при изменении содержания ацетонитрила в ПФ. Обработка поверхности ПМДН гидроксидом аммония (ПМДН-5) приводит к блокированию кислотных центров поверхности и нивелированию энергии адсорбционных центров сорбента для каждого класса исследованных ионогенных органических соединений.

#### **4.1.4. Влияние состава подвижной фазы на адсорбцию азотсодержащих ароматических соединений ряда пиридина и анилина на поверхности ПМДН**

В качестве тестовых сорбатов в настоящей работе также использовали производные пиридина и анилина. Исследовали физико-химические закономерности сорбции производных анилина и пиридина на поверхности ПМДН методом динамической сорбции в аппаратном оформлении ВЭЖХ. В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильные растворы с различными объемными соотношениями компонентов. На рис. 56-57 представлены зависимости логарифма фактора удерживания азотсодержащих ароматических соединений на ПМДН, модифицированном ортофосфорной кислотой (ПМДН-2) от объемного содержания ацетонитрила в ПФ. Полученные зависимости имеют нелинейную форму с точкой экстремума (точкой минимума) при содержании ацетонитрила в ПФ 25 об. % (45 об. % для хинолина и индола). При увеличении содержания ацетонитрила в ПФ от 5 до 25 об. % удерживание сорбатов монотонно снижалось, а при более высоких содержаниях – возрастало. Как и в случае производных фенола наблюдается изменение порядка выхода азотсодержащих гетероциклических соединений и производных анилина при высоком и малом содержании ацетонитрила в ПФ (рис. 56-57). Данные зависимости могут быть объяснены изменением соотношения вклада специфических и неспецифических взаимодействий в удерживание исследуемых сорбатов на поверхности сорбента при изменении содержания ацетонитрила в подвижной фазе [36, 284].

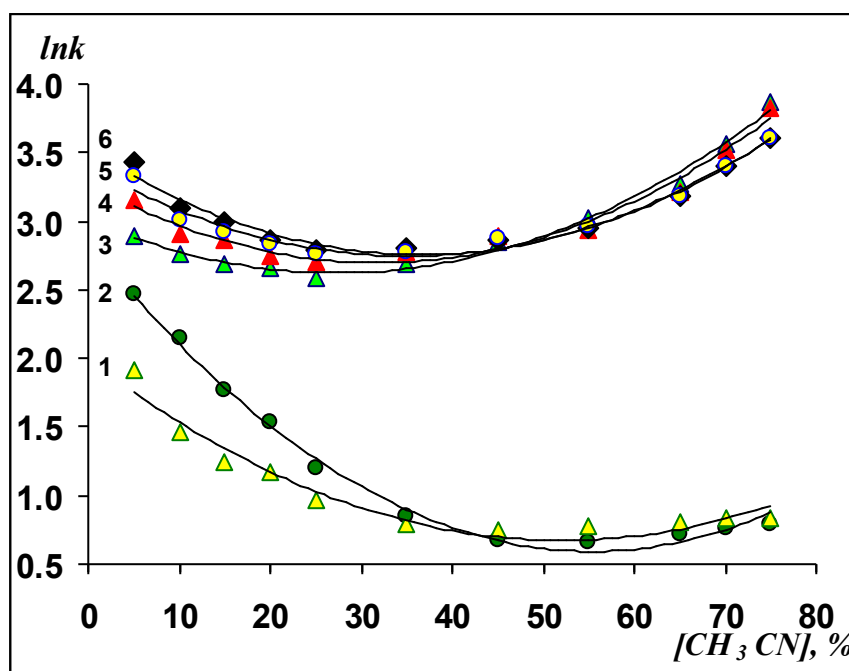


Рис. 56. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  азотсодержащих гетероциклических соединений на ПМДН-2 от объемного содержания органического модификатора в ПФ: 1 – хинолин, 2 – индол, 3 – пиридин, 4 – 2-метилпиридин, 5 – 2,6-диметилпиридин, 6 – 2-этилпиридин (температура колонки 45 °С).

При использовании подвижных фаз с большим содержанием ацетонитрила (70-80 об. %) удерживание сорбатов зависит, в основном, от специфических межмолекулярных взаимодействий молекул сорбатов с поверхностью сорбента. В ряду производных азотсодержащих гетероциклических соединений при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 удерживание возрастает в следующем порядке: индол (фактор удерживания  $k=2,15$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = -2,4$ ) < хинолин ( $k=2,30$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 4,94$ ) < пиридин ( $k=35,01$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 5,23$ ) (см. табл. 5 и рис. 56), т.е. в порядке возрастания основности соединения, что свидетельствует о кислотном характере поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (преобладание на поверхности сорбента карбоксильных и гидроксильных групп).

Введение в молекулу пиридина метильной группы в положение 2 приводит к уменьшению адсорбции 2-метилпиридина ( $k=33,75$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 5,97$ ) по сравнению с пиридином ( $k=35,01$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 5,23$ ) вследствие стерических препятствий, создаваемых метильной группой. Причиной может быть экранирование атома азота пиридинового цикла, за счет которого производные пиридина могут вступать в специфические взаимодействия с поверхностью сорбента. Аналогично введение второй метильной группы в положение 6 приводит к еще большему уменьшению сорбции 2,6-диметилпиридина ( $k=30,11$ ,  $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 6,60$ ) при содержании ацетонитрила в подвижной фазе 70 об. %. Так же, как и наличие



объемной этильной группы в положении 2 приводит к возникновению стерических препятствий при сорбции 2-этилпиридина ( $k=29,99$ ,  $pK_{BH^+} = 5,9$ ).

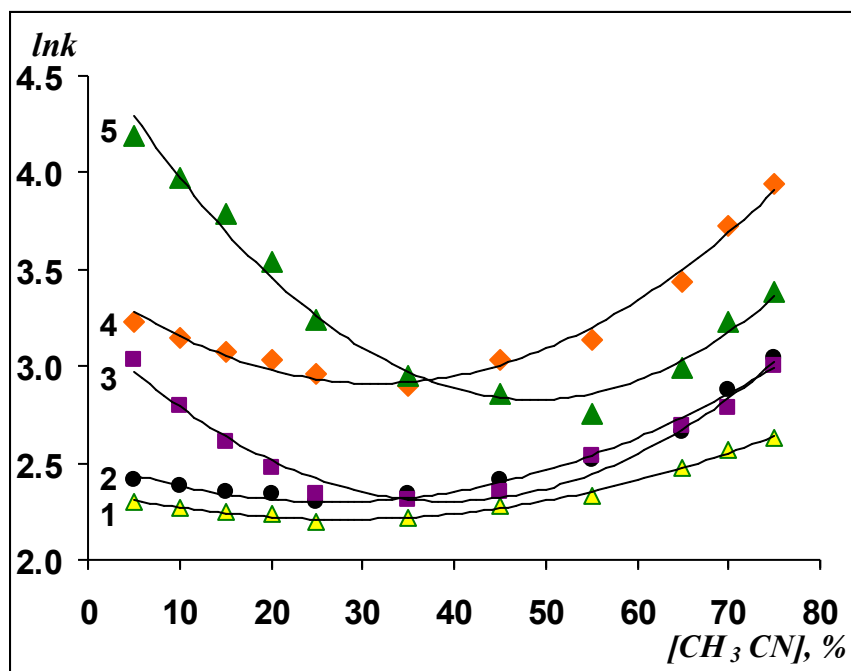


Рис. 57. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  производных анилина на ПМДН-2 от объемного содержания органического модификатора в ПФ: 1 — анилин, 2 — *n*-метиланилин, 3 — *N,N*-диметиланилин, 4 — *n*-фенилендиамин, 5 — *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин (температура колонки 45°C).

В ряду производных анилина (рис. 57) при соотношении  $CH_3CN:H_2O$  70:30 удерживание возрастает в следующем порядке: анилин ( $k=13,0$ ,  $pK_{BH^+} = 4,58$ ) < *N,N*-диметиланилин ( $k=16,22$ ,  $pK_{BH^+} = 5,15$ ) < *n*-метиланилин ( $k=17,70$ ,  $pK_{BH^+} = 5,12$ ) < *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин ( $k=25,26$ ,  $pK_{BH^+} = 6,35$ ) < *n*-фенилендиамин ( $k=41,58$ ,  $pK_{BH^+} = 6,08$ ). В результате замещения атомов водорода в аминогруппе анилина на метильные группы возрастают основные свойства данного соединения, однако, возникновение стерических затруднения при сорбции приводит к меньшему удерживанию данного сорбата по сравнению с *n*-метиланилином. Наличие в *n*-фенилендиамина двух аминогрупп объясняет повышение удерживания данного сорбата вследствие еще большего увеличения основности соединения ( $pK_{BH^+} = 6,08$ ). Замещение четырех атомов водорода в аминогруппах *n*-фенилендиамина, как и в случае *N,N*-диметиланилина, приводит к возникновению стерических затруднений при сорбции и *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин ( $k=25,26$ ,  $pK_{BH^+} = 6,35$ ) удерживается слабее, чем незамещенный *n*-фенилендиамин ( $k=41,58$ ,  $pK_{BH^+} = 6,08$ ).

Таким образом, одним из факторов, определяющим удерживание ряда производных анилина и пиридина на ПМДН, является основность соединения. Однако, при соотношении

70:30 коэффициент детерминации  $R^2$  зависимости удерживания производных анилина и гетероциклических азотсодержащих соединений от показателя константы кислотности соединения составил 0,737 и 0,516, соответственно. Это может свидетельствовать о том, что показатель константы кислотности является не доминирующим параметром, определяющим удерживание данных сорбатов. Однако, при исключении из регрессионного анализа данного параметра коэффициент детерминации ухудшался. Помимо показателя константы кислотности соединения в качестве соответствующих дескрипторов, позволяющих оценить влияние химической структуры на сорбцию (хроматографическое удерживание), могут использоваться такие характеристики, как молекулярный объем, дипольный момент, логарифм константы распределения в системе "n-октанол – вода", поляризуемость, молекулярная рефракция и другие (табл. 5). Для измеренных величин удерживания при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 и температуре колонки 45 °С были рассчитаны и проанализированы их корреляции с некоторыми молекулярными дескрипторами. Коэффициенты корреляционных уравнений приведены в таблице 28 (табл. 9.1. П – 20.5. П).

Таблица 28. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от физико-химических характеристик азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-2, состав подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{CN} : (\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4)$  70:30 об. %).  $R^2$  – коэффициент детерминации.

Корреляционное уравнение для производных пиридина	$R^2$
$\ln k = 3.668 - 0.154 \log P$	0,963
$\ln k = 3.921 - 0.209 \log P + 0.103\mu$	0,990
$\ln k = 2.615 + 0.139\alpha - 0.639 \log P$	0,998
Корреляционное уравнение для азотсодержащих гетероциклических соединений	$R^2$
$\ln k = 8.409 - 0.439\alpha$	0.625
$\ln k = 6.342 + 0.223 pK_{BH^+} - 0.357\alpha$	0.899
$\ln k = 3.628 + 0.099V - 0.863\alpha$	0.982
$\ln k = 8.342 + 0.327 pK_{BH^+} + 2.410 \log P - 0.824\alpha$	0.997
$\ln k = 3.983 + 0.105 pK_{BH^+} + 0.071V - 0.706\alpha$	1.000
Корреляционное уравнение для производных анилина	$R^2$
$\ln k = 0.140 + 0.531 pK_{BH^+}$	0,737
$\ln k = 3.494 - 0.523\mu$	0,816
$\ln k = -0.089 + 0.829 pK_{BH^+} - 0.094\alpha$	0,994
$\ln k = -0.488 + 1.078 pK_{BH^+} + 0.149 \log P - 0.171\alpha$	0,998
$\ln k = -1.198 + 1.040 pK_{BH^+} - 0.107\alpha - 0.170\mu$	0,999

Из данных таблицы 28 следует, что в наибольшей степени с удерживанием производных пиридина коррелирует фактор гидрофобности. Причем этот параметр вносит преимущественный вклад в удерживание сорбатов данного класса. С уменьшением гидрофобности молекулы адсорбция производных пиридина возрастает. Производные

данного класса соединений могут вступать во взаимодействия с активными центрами на поверхности ПМДН за счет основного атома азота. Гидрофобность же увеличивается при введении гидрофобных алкильных заместителей, которые могут создавать стерические препятствия взаимодействия атома азота с кислотными центрами на поверхности ПМДН. Интересно отметить, что при включении в регрессионный анализ всех исследуемых азотсодержащих гетероциклических соединений удерживание сорбатов в наибольшей степени начинает коррелировать с поляризуемостью молекул. Это связано с тем, что удерживание индола и хинолина в значительной степени ниже удерживания производных пиридина, а поляризуемость конденсированных молекул выше. Поэтому этот параметр становится определяющим, а именно с уменьшением поляризуемости молекул возрастает адсорбция соединений. Для производных анилина основное влияние на удерживание оказывают дипольный момент молекулы и показатель константы кислотности. При этом удерживание увеличивается с уменьшением дипольного момента и увеличении  $pK_{BH^+}$ , т.е. с возрастанием основности соединения.

При использовании подвижных фаз с малым содержанием ацетонитрила (10-20 об. %) удерживание сорбатов определяется, в основном, неспецифическими межмолекулярными взаимодействиями. В ряду производных азотсодержащих гетероциклических соединений (рис. 56) при соотношении  $CH_3CN:H_2O$  30:70 удерживание возрастает в ряду хинолин (фактор удерживания  $k=2,46$ ,  $\alpha=17,00$ ,  $pK_{BH^+} = -2,4$ ) < индол ( $k=2,75$ ,  $\alpha=14,49$ ,  $pK_{BH^+} = 4,94$ ) < пиридин ( $k=12,44$ ,  $\alpha=9,73$ ,  $pK_{BH^+} = 5,23$ ). Удерживание возрастает при увеличении основности соединения и уменьшении поляризуемости молекулы.

Введение в молекулу пиридина алкильных заместителей приводит к возрастанию адсорбции данных соединений из-за увеличения гидрофобности сорбатов. Удерживание увеличивается в ряду 2-метилпиридин ( $k=12,56$ ) < 2,6-диметилпиридин ( $k=12,93$ ) < 2-этилпиридин ( $k=13,36$ ), т.е. в порядке увеличения  $\log P$ .

В ряду производных анилина (рис. 57) при соотношении  $CH_3CN:H_2O$  30:70 удерживание возрастает в следующем порядке: анилин ( $k=6,94$ ) < *n*-метиланилин ( $k=8,88$ ) < *N,N*-диметиланилин ( $k=9,96$ ) < *n*-фенилендиамин ( $k=17,58$ ) < *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин ( $k=24,52$ ). Введение метильной группы в *para*- положение анилина приводит к возрастанию гидрофобности *n*-метиланилина (для анилина  $\log P=0,94$ ,  $\mu=1,48$  Д, а для *n*-метиланилина  $\log P=1,39$ ,  $\mu=1,27$  Д) и возрастанию сорбции этого сорбата на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. Замещение атомов водорода в аминогруппе анилина на метильные группы приводит к еще большему увеличению удерживания *N,N*-диметиланилина, что связано с уменьшением полярности соединения ( $\log P=2,31$ ,  $\mu=1,58$  Д). Удерживание *n*-фенилендиамина и *N,N,N',N'*-тетраметил-

*n*-фенилендиамин наибольшее в ряду исследуемых производных анилина, т.к. молекулы этих сорбатов характеризуются наименьшими значениями дипольного момента ( $\mu$  для *n*-фенилендиамина и *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамина 0,02 Д и 0,05 Д, соответственно). Из данных зависимостей следует, что при соотношении CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70 увеличение удерживания в ряду производных анилина происходит при уменьшении дипольного момента молекулы.

Получены корреляционные зависимости при соотношении CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70 и температуре колонки 45 °С между величинами удерживания азотсодержащих ароматических соединений и их физико-химическими характеристиками. Коэффициенты корреляционных уравнений приведены в табл. 29.

Таблица 29. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от физико-химических характеристик азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-2, состав подвижной фазы CH<sub>3</sub>CN : (H<sub>2</sub>O:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 30:70 об. %). R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации.

Корреляционное уравнение для производных пиридина	R <sup>2</sup>
$\ln k = 2.388 + 0.002V$	0,591
$\ln k = 2.485 + 0.051 \log P$	0.636
$\ln k = 2.104 + 0.133 \log P + 0.155\mu$	0,992
$\ln k = 1.722 + 0.005V + 0.186\mu$	0,999
Корреляционное уравнение для азотсодержащих гетероциклических соединений	R <sup>2</sup>
$\ln k = 5.422 - 0.257\alpha$	0.598
$\ln k = 4.261 + 0.125 pK_{BH^+} - 0.210\alpha$	0.840
$\ln k = 2.362 + 0.063V - 0.528\alpha$	0.987
$\ln k = 5.772 + 0.204 pK_{BH^+} + 1.821 \log P - 0.563\alpha$	0.997
$\ln k = 2.486 + 0.037 pK_{BH^+} - 0.473\alpha + 0.054V$	0.999
Корреляционное уравнение для производных анилина	R <sup>2</sup>
$\ln k = -1.325 + 0.701 pK_{BH^+}$	0,982
$\ln k = 3.494 - 0.523\mu$	0,816
$\ln k = -1.276 + 0.636 pK_{BH^+} + 0.020\alpha$	0,991
$\ln k = -0.209 + 0.433 pK_{BH^+} + 0.032\alpha - 0.164\mu$	0,995
$\ln k = -0.656 + 0.250 pK_{BH^+} - 0.231 \log P + 0.140\alpha$	0,998

Как видно из представленных в табл. 29 зависимостей, удерживание производных пиридина увеличивается с возрастанием объема и фактора гидрофобности молекулы. Это подтверждает преобладающий вклад неспецифических взаимодействий в адсорбцию сорбатов на ПМДН при малом содержании ацетонитрила в ПФ. Как и при соотношении CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30 об. %, при включении в регрессионный анализ всех исследуемых азотсодержащих гетероциклических соединений удерживание сорбатов в наибольшей степени коррелирует с поляризуемостью молекул. Адсорбция конденсированных

ароматических соединений снова оказывается меньшей и поляризуемость вносит больший вклад в адсорбцию при анализе всех азотсодержащих гетероциклических соединений. Интересные результаты были получены для производных анилина. 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 оказывают дипольный момент и показатель константы кислотности соединения. Однако, при большом содержании органического компонента превалирует влияние дипольного момента, а при малом содержании ацетонитрила – влияние  $pK_{\text{BH}^+}$ . Это может быть связано с тем, что при большом содержании воды в ПФ взаимодействия с ПФ увеличиваются за счет увеличения полярности водно-ацетонитрильного раствора. Производные анилина, обладающие более выраженными основными свойствами взаимодействуют с кислотными центрами на поверхности ПМДН сильнее, чем с молекулами ПФ, поэтому  $pK_{\text{BH}^+}$  становится определяющим параметром для рассматриваемого ряда соединений при уменьшении содержания ацетонитрила в растворе.

Для характеристики межмолекулярных взаимодействий между производными азотсодержащих соединений и поверхностью ПМДН была применена сольватационная модель, базирующаяся на линейном отношении энергии сольватации (ЛОЭС) [255]. В табл. 30 приведены корреляционные уравнения с лучшими коэффициентами корреляции для производных пиридина и анилина.

Из данных, приведенных в табл. 30, следует, что в наибольшей степени с удерживанием производных пиридина коррелируют сольватохромные параметры  $\pi_2^*$  и  $V_2/100$ , т.е. высокое влияние на адсорбцию оказывает полярность и гидрофобность молекул. Эти данные соответствуют корреляционным уравнениям, полученным с физико-химическими дескрипторами. При этом также наблюдается обращение знаков перед параметрами при использовании подвижных фаз с большим и малым содержанием ацетонитрила. При большом содержании ацетонитрила удерживание определяется специфическими взаимодействиями и возрастает с увеличением полярности/поляризуемости молекул и уменьшением гидрофобности. А при малом содержании – с увеличением  $V_2/100$  и уменьшением  $\pi_2^*$ . Для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 об. % основное влияние на адсорбцию оказывает параметр  $\beta_2^{\text{H}}$ , который характеризует способность молекулы принимать электронную пару при образовании водородной связи. Это объясняется тем, что производные анилина находятся в исследуемой системе (при  $\text{pH}=2,7$ ) в протонированной форме и при образовании водородной связи являются акцепторами электронной пары.

Таблица 30. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от сольватохромных параметров азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-2, состав подвижной фазы CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30 и 30:70 об. %). R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации.

Корреляционное уравнение для производных пиридина при составе ПФ 70:30 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = 1.468 - 0.150 \frac{V_2}{100} + 0.171\pi_2^*$	0,998
Корреляционное уравнение для производных пиридина при составе ПФ 30:70 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = 1.175 + 0.022 \frac{V_2}{100} - 0.103\pi_2^*$	0,919
Корреляционное уравнение для производных анилина при составе ПФ 70:30 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = 0.837 + 0.729\beta_2^H$	0,876
$\log k = 0.838 + 0.864\beta_2^H - 0.081\pi_2^*$	0,886
Корреляционное уравнение для производных анилина при составе ПФ 30:70 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = 1.063 + 0.122\alpha_2^H$	0,022
$\log k = 0.584 + 0.759\beta_2^H$	0,725
$\log k = 0.581 + 0.451\pi_2^*$	0,960
$\log k = 0.540 + 0.604 \frac{V_2}{100}$	0,966
$\log k = 0.553 + 0.354\pi_2^* + 0.191 \frac{V_2}{100}$	0,973

Установлено (табл. 30), что при малом содержании ацетонитрила в наибольшей степени с удерживанием производных анилина коррелируют сольватохромные параметры  $\pi_2^*$  и  $V_2/100$ , т.е. удерживание возрастает с увеличением полярности/полярзуемости и гидрофобности молекул. Что является закономерным при преобладании неспецифических взаимодействий в сорбционной системе. Таким образом, сольватационная модель ЛОЭС свидетельствует об изменении вкладов специфических и неспецифических взаимодействий в адсорбцию производных анилина на ПМДН, что не удалось установить ранее для производных анилина при регрессионном анализе с использованием физико-химических дескрипторов.

Для производных анилина и пиридина были проанализированы корреляции их факторов удерживания с параметром полярности Димрота-Рейххардта  $E_N^T$  [279]. На рис. 58 приведены зависимости  $\log k - E_N^T$ . Зависимости носят нелинейный характер. Однако, опять же можно выделить участки, на которых зависимости близки к линейным.

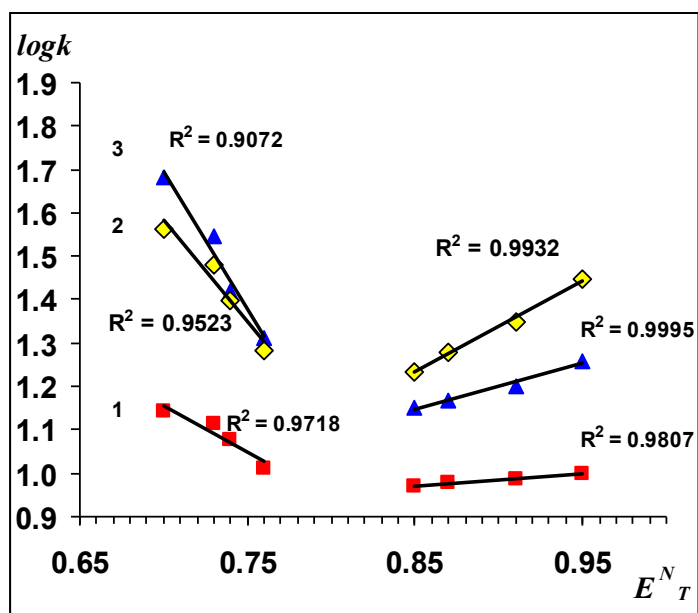


Рис. 58. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\log k$  производных анилина и пиридина от параметра полярности  $E_N^T$  на ПМДН-2: 1 –анилин, 2 –пиридин, 3 – 2,6-диметилпиридин.

Из рис. 58 следует, что удерживание сорбатов уменьшается при увеличении  $E_N^T$  при большом содержании ацетонитрила в ПФ, когда преобладающий вклад вносят специфические взаимодействия. Происходит уменьшение удерживания сорбатов с увеличением полярности ПФ вследствие увеличения взаимодействия полярных сорбатов с ПФ. В другой крайней области при малом содержании ацетонитрила преобладают неспецифические взаимодействия. Происходит закономерное возрастание удерживания сорбатов с увеличением полярности ПФ.

#### 4.1.5. Влияние модифицирования поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза на закономерности адсорбции производных пиридина и анилина

Аналогичные исследования были проведены при изучении влияния состава ПФ на адсорбцию азотсодержащих соединений на модифицированной поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН-5). Зависимости логарифмов факторов удерживания от объемного содержания ацетонитрила в ПФ приведены на рис. 59-60.

Было установлено изменение порядка удерживания производных пиридина на модифицированной поверхности сорбента (рис. 59) при использовании подвижных фаз с большим содержанием ацетонитрила (70-80 об. %).

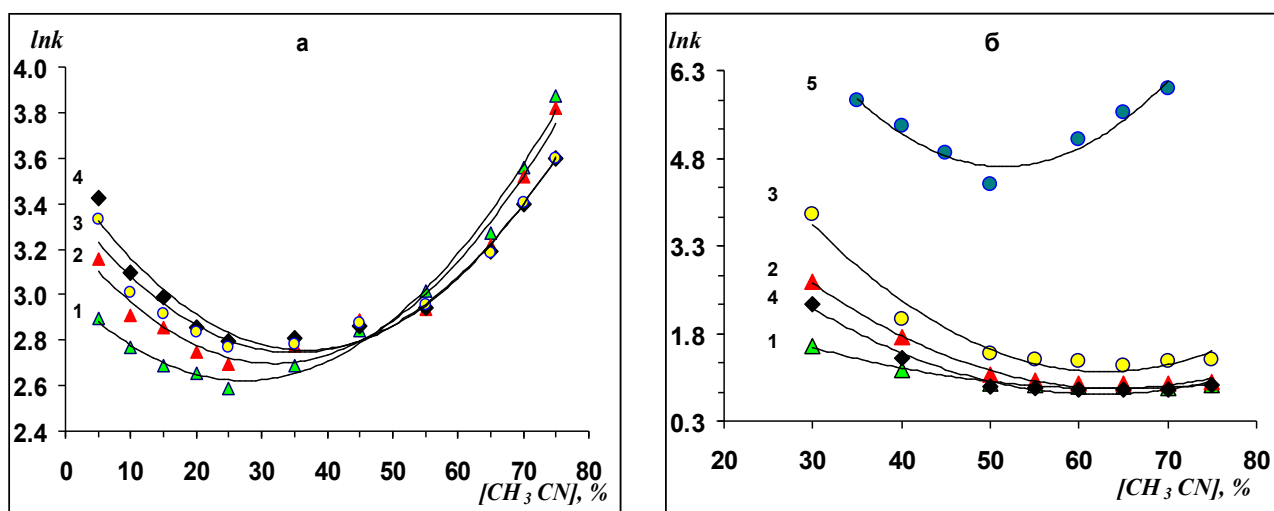


Рис. 59. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  производных пиридина от объемного содержания органического модификатора в ПФ на ПМДН, обработанным кислотой (ПМДН-2 (а)) и основанием (ПМДН-5 (б)): 1 – пиридин, 2 – 2-метилпиридин, 3 – 2,6-диметилпиридин, 4 – 2-этилпиридин, 5 – *N,N*-диметил-*n*-аминопиридин (температура колонки 45°C).

После обработки ПМДН раствором кислоты наблюдался следующий порядок удерживания сорбатов: 2-этилпиридин < 2,6-диметилпиридин < 2-метилпиридин < пиридин. В случае катионной формы кислотных групп на поверхности ПМДН удерживание производных пиридина возрастает в следующем ряду: 2-этилпиридин ( $pK_{BH^+}=5,90$ ) < пиридин ( $pK_{BH^+}=5,23$ ) < 2-метилпиридин ( $pK_{BH^+}=5,97$ ) < 2,6-диметилпиридин ( $pK_{BH^+}=5,60$ ), т.е. в порядке увеличения основности соединения. Изменение порядка удерживания в результате обработки сорбента основанием, таким образом, можно объяснить увеличением конкуренции сорбатов и катионов аммония подвижной фазы за кислотные центры сорбента, вследствие чего адсорбция максимальна для наиболее основных молекул. Наличие этильной группы в положении 2 в молекуле пиридина также вызывает уменьшение удерживания ( $k=2,34$ ) за счет возникновения стерических затруднений при сорбции.

При модифицировании сорбента гидроксидом аммония кислотные центры поверхности ПМДН находятся в катионной форме. Это приводит к возникновению конкуренции между катионами аммония и молекулами производных пиридина за кислотные центры. При этом сорбаты при  $pH=7,5$  находятся преимущественно в молекулярной форме, что затрудняет вытеснение катионов аммония с кислотных центров. Поэтому адсорбция производных пиридина по сравнению с их удерживанием на поверхности ПМДН-2 уменьшается.

В ряду производных анилина (рис. 60) порядок выхода сорбатов при разных соотношениях  $CH_3CN:H_2O$  практически не меняется при разных вариантах обработки сорбента. Наблюдается лишь уменьшение адсорбции всех сорбатов при обработке сорбента



основанием, что связано с блокированием кислотных центров поверхности сорбента и увеличении конкуренции сорбции основных молекул за эти центры.

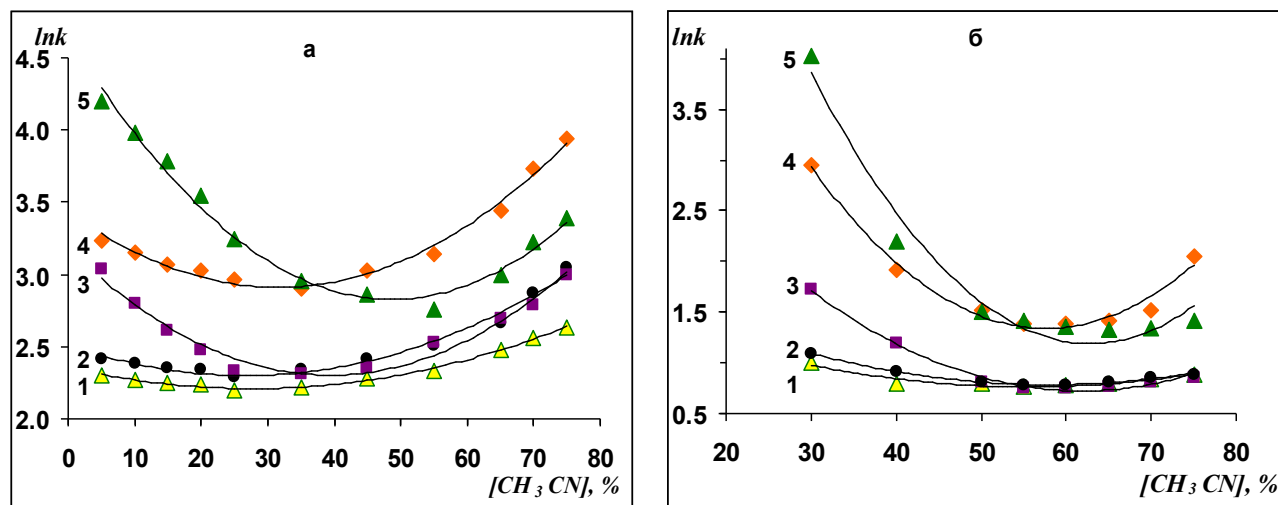


Рис. 60. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  производных анилина от объемного содержания органического модификатора в ПФ на ПМДН, обработанным кислотой (а) и основанием (б): 1 – анилин, 2 – *n*-метиланилин, 3 – *N,N*-диметиланилин, 4 – *n*-фенилендиамин, 5 – *N,N,N',N'*-тетрамethyl-*n*-фенилендиамин (температура колонки 45 °С).

Особое место среди исследуемых соединений занимает *N,N*-диметил-*n*-аминопиридин, т.к. в структуре его молекулы содержится гетероцикл и аминогруппа. Совместное влияние этих структурных фрагментов приводит к резкому увеличению удерживания данного сорбата при всех соотношениях компонентов подвижной фазы по сравнению с остальными исследуемыми веществами (см. рис. 59 б). При использовании подвижных фаз с большим содержанием ацетонитрила происходит увеличение удерживания сильноосновных молекул *N,N*-диметил-*n*-аминопиридина (логарифм фактора удерживания  $\ln k=5.34$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30). При малых содержаниях ацетонитрила в подвижной фазе удерживание *N,N*-диметил-*n*-аминопиридина также велико за счет высокой электронной плотности пиридинового кольца, подаваемой двумя метильными группами (логарифм фактора удерживания  $\ln k=5.98$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  35:65).

Для измеренных величин удерживания при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 и температуре колонки 45 °С были рассчитаны и проанализированы их корреляции с некоторыми физико-химическими дескрипторами. Коэффициенты детерминации и сами уравнения приведены в табл. 31.

После модифицирования поверхности ПМДН кислотой (ПМДН-2) с удерживанием производных пиридина в большей степени коррелировал фактор гидрофобности вследствие возникновения стерических препятствий из-за алкильных заместителей при взаимодействии производных пиридина с кислотными центрами сорбента (табл. 28). После

модифицирования сорбента основанием (ПМДН-5) основное влияние на адсорбцию производных пиридина оказывает показатель константы кислотности соединения и дипольный момент молекулы. Причем адсорбция этих молекул возрастает с увеличением основности и дипольного момента (табл. 31).

Таблица 31. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от физико-химических характеристик азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-5, состав подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{CN} : (\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}) 70:30$  об. %).  $R^2$  – коэффициент детерминации

Корреляционное уравнение для производных пиридина	$R^2$
$\ln k = -0.921 + 0.323 pK_{BH^+}$	0,674
$\ln k = -7.193 + 0.985 pK_{BH^+} + 1.324 \mu$	0,990
Корреляционное уравнение для азотсодержащих гетероциклических соединений	$R^2$
$\ln k = 2.181 - 0.693 \mu$	0,620
$\ln k = 2.964 - 0.718 \mu - 0.021 MR$	0,829
$\ln k = 3.396 + 0.238 \log P - 0.752 \mu - 0.043 MR$	0,862
$\ln k = 3.098 + 0.523 \log P - 0.587 \mu - 0.061 MR + 0.039 pK_{BH^+}$	0,967
Корреляционное уравнение для производных анилина	$R^2$
$\ln k = -1.133 + 0.405 pK_{BH^+}$	0,801
$\ln k = 1.438 - 0.415 \mu$	0,959
$\ln k = -0.985 + 0.403 pK_{BH^+} - 0.105 \log P$	0,967
$\ln k = 1.475 - 0.396 \mu - 0.040 \log P$	0,982
$\ln k = 0.631 + 0.139 pK_{BH^+} - 0.062 \log P - 0.265 \mu$	0,987

Интересно отметить, что удерживание производных анилина на ПМДН-5 коррелирует в наибольшей степени с теми же параметрами, что и на поверхности ПМДН-2 (табл. 28). Однако, вследствие конкуренции молекул сорбатов и катионов аммония за кислотные центры ПМДН адсорбция производных анилина также снижается (рис. 60).

Корреляционные зависимости, полученные на ПМДН-5 и температуре колонки 45 °С, при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 между величинами удерживания и физико-химическими характеристиками сорбатов приведены в таблице 32.

Из данных, представленных в табл. 32, следует, что удерживание сорбатов на ПМДН-5 при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 об. %, как и в случае использования ПФ с большим содержанием ацетонитрила, коррелирует с теми же параметрами в наибольшей степени. Происходит изменение знака коэффициента перед дипольным моментом в корреляционных уравнениях для производных пиридина. Удерживание этих сорбатов возрастает с уменьшением дипольного момента, что может быть связано с преобладанием неспецифических взаимодействий при использовании ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 об. %. Полученные закономерности свидетельствуют о смешанном механизме (наличием

специфических и неспецифических взаимодействий) конкурентной сорбции азотсодержащих ароматических соединений на поверхности ПМДН из водно-ацетонитрильных растворов.

Таблица 32. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от физико-химических характеристик азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-5, состав подвижной фазы  $\text{CH}_3\text{CN} : (\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH})$  30:70 об. %).  $R^2$  – коэффициент детерминации.

Корреляционное уравнение для производных пиридина	$R^2$
$\ln k = -7.233 + 1.660 pK_{BH^+}$	0,961
$\ln k = -7.672 + 1.966 pK_{BH^+} - 0.043\mu$	0,999
Корреляционное уравнение для азотсодержащих гетероциклических соединений	$R^2$
$\ln k = 8.175 - 3.180\mu$	0,857
$\ln k = 9.774 - 3.180\mu - 0.043MR$	0,914
$\ln k = 10.751 + 0.538 \log P - 3.307\mu - 0.092MR$	0,925
$\ln k = 10.104 + 1.157 \log P - 2.949\mu - 0.131MR + 0.084 pK_{BH^+}$	0,958
Корреляционное уравнение для производных анилина	$R^2$
$\ln k = -7.116 + 1.700 pK_{BH^+}$	0,918
$\ln k = 3.462 - 1.488\mu$	0,803
$\ln k = -7.302 + 1.702 pK_{BH^+} + 0.132 \log P$	0,935
$\ln k = 0.530 - 1.128\mu + 0.176\alpha$	0,964
$\ln k = -0.922 + 0.286 pK_{BH^+} - 0.917\mu + 0.156\alpha$	0,965

Используя модель линейного отношения энергии сольватации ЛОЭС [255] были проанализированы корреляции удерживания исследованных сорбатов с их сольватохромными параметрами. В табл. 33-34 приведены корреляционные уравнения с лучшими коэффициентами детерминации для производных пиридина и анилина.

Из данных, приведенных в табл. 33-34, следует, что в наибольшей степени с удерживанием производных пиридина и анилина при большом содержании ацетонитрила в ПФ коррелируют сольватохромные параметры  $\beta_2^H$ . Удерживание возрастает с увеличением способности сорбата принимать электронную пару при образовании водородной связи, т.е. способностью протонированных оснований вступать во взаимодействия с электронодонорными группами. Это соответствует корреляционным уравнениям, полученным при использовании физико-химических дескрипторов.

Кроме того из сравнения данных табл. 30, 33-34 следует, что при модифицировании сорбента раствором гидроксида аммония и переводе кислотных групп в катионную форму, удерживание всех исследуемых основных соединений начинает коррелировать с параметром  $\beta_2^H$  при составе ПФ 70:30 об. %, чего не наблюдалось для производных пиридина при модифицировании сорбента раствором кислоты. Это связано с увеличением конкуренции сорбции молекул оснований с катионами аммония за кислотные центры сорбента.

Таблица 33. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от физико-химических характеристик азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-5, состав подвижной фазы CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30 и 30:70 об. %). R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации.

Корреляционное уравнение для производных пиридина при составе ПФ 70:30 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = 0.090 + 0.547 \frac{V_2}{100}$	0,771
$\log k = -0.469 + 1.350 \beta_2^H$	0,918
$\log k = -0.356 + 0.237 \frac{V_2}{100} + 0.958 \beta_2^H$	0,985
Корреляционное уравнение для производных пиридина при составе ПФ 30:70 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = -2.303 + 5.142 \beta_2^H$	0,721
$\log k = -0.445 + 2.515 \frac{V_2}{100}$	0,883
$\log k = -1.424 + 1.833 \frac{V_2}{100} + 2.105 \beta_2^H$	0,939

Таблица 34. Корреляционные уравнения для зависимостей логарифма фактора удерживания от физико-химических характеристик азотсодержащих ароматических соединений (ПМДН-5, состав подвижной фазы CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30 и 30:70 об. %). R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации.

Корреляционное уравнение для производных анилина при составе ПФ 70:30 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = 0.182 + 0.316 \frac{V_2}{100}$	0,650
$\log k = 0.177 + 0.260 \pi_2^*$	0,778
$\log k = 0.092 + 0.568 \beta_2^H$	0,993
$\log k = 0.091 + 0.526 \beta_2^H + 0.035 \pi_2^*$	0,995
Корреляционное уравнение для производных анилина при составе ПФ 30:70 об. %	R <sup>2</sup>
$\log k = -0.281 + 1.846 \beta_2^H$	0,681
$\log k = -0.439 + 1.529 \frac{V_2}{100}$	0,982
$\log k = -0.345 + 1.149 \pi_2^*$	0,992
$\log k = -0.393 + 0.719 \pi_2^* + 0.586 \frac{V_2}{100}$	0,997

При уменьшении содержания ацетонитрила в водно-органическом растворе лучшие корреляции получены при учете параметров гидрофобности. Это свидетельствует об изменении преобладающего вклада специфических и неспецифических взаимодействий молекул сорбатов с сорбентом и элюентом при изменении содержания органического

компонента в ПФ. Возрастание адсорбции производных анилина и пиридина на ПМДН-5 с увеличением гидрофобности соединения подтверждает преобладание неспецифических взаимодействий при  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 об. %.

#### 4.1.6. Влияние температуры на сорбцию производных пиридина и анилина на ПМДН

В настоящей работе исследована сорбция ряда производных анилина и пиридина на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в температурном интервале 45-65 °С. На основании полученных данных построены зависимости  $\ln k = f(1000/T)$  (рис. 61).

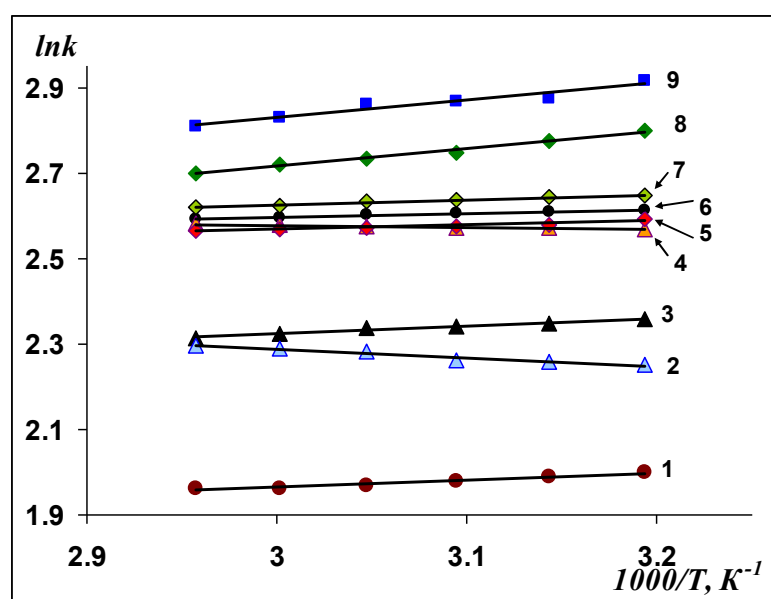


Рис. 61. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 для производных анилина и пиридина на ПМДН-2: 1 – анилин, 2 – *n*-метиланилин, 3 – *N,N*-диметиланилин, 4 – 2-метилпиридин, 5 – пиридин, 6 – 2,6-диметилпиридин, 7 – 2-этилпиридин, 8 – *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин, 9 – *n*-фенилендиамин.

Из рис. 61 следует, что при использовании подвижной фазы с малым содержанием ацетонитрила при повышении температуры для большинства исследованных сорбатов наблюдается закономерное уменьшение удерживания. Исключения составляют молекулы 2-метилпиридина и *n*-метиланилина. Их факторы удерживания возрастают с повышением температуры (рис. 61). Это может быть связано с присутствием в растворе сильносорбируемого компонента, молекулы которого на полярном сорбенте при низких температурах блокируют наиболее активные центры. С повышением температуры специфическое взаимодействие уменьшается, и молекулы 2-метилпиридина и *n*-

метиланилина приобретают способность вытеснить молекулы сильносорбируемого компонента и сорбироваться на поверхности сорбента [281].

При увеличении мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе меняется вид зависимости  $\ln k = f(1000/T)$  и при содержании ацетонитрила > 60 об. % увеличение удерживания при повышении температуры наблюдается только для *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамина (рис. 62).

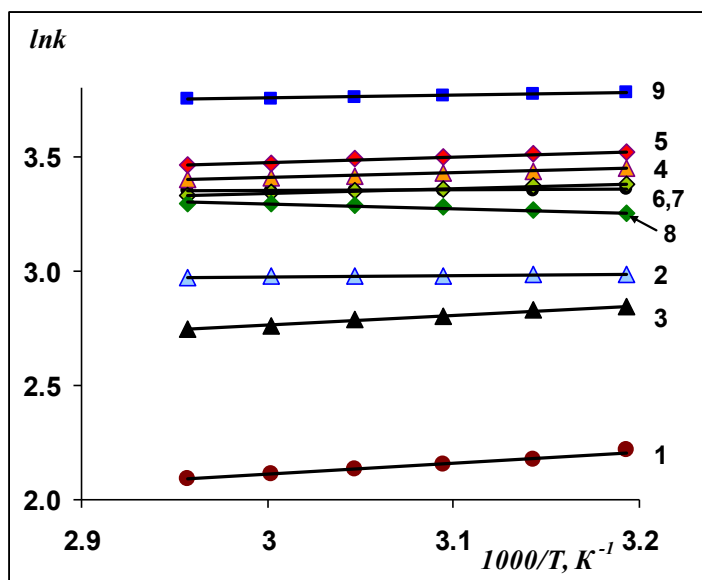


Рис. 62. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 для производных анилина и пиридина на ПМДН-2: 1 – анилин, 2 – *n*-метиланилин, 3 – *N,N*-диметиланилин, 4 – 2-метилпиридин, 5 – пиридин, 6 – 2,6-диметилпиридин, 7 – 2-этилпиридин, 8 – *N,N,N',N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин, 9 – *n*-фенилендиамин.

Для модифицированной основанием поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (ПМДН-5) аналогичные зависимости приведены на рис. 63. Из рис. 63 следует, что при использовании подвижной фазы с большим содержанием ацетонитрила при повышении температуры наблюдается увеличение удерживания объемных плоских молекул индола, пиридина и хинолина.

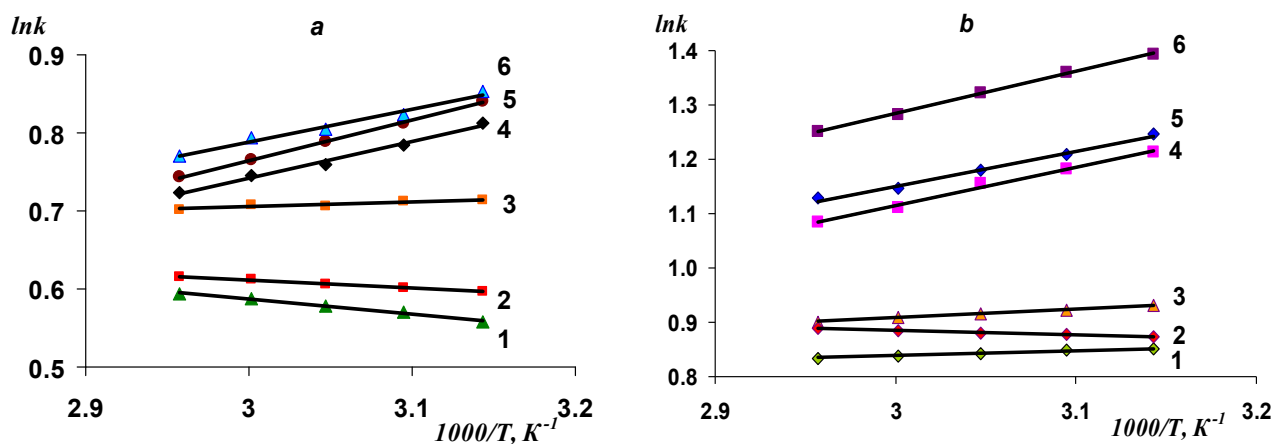


Рис. 63. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 для производных анилина и пиридина на ПМДН-5 (а): 1 – индол, 2 – хинолин, 3 – ацетанилид, 4 –  $N,N$ -диметиланилин, 5 – анилин, 6 –  $n$ -метиланилин; (б): 1 – 2-этилпиридин, 2 – пиридин, 3 – 2-метилпиридин, 4 – 2,6-диметилпиридин, 5 –  $N,N,N',N'$ -тетраметил- $n$ -фенилендиамин, 6 –  $n$ -фенилендиамин.

При уменьшении мольной доли ацетонитрила в подвижной фазе меняется вид зависимости  $\ln k = f(1000/T)$  и при содержании ацетонитрила < 40 об. % наклон для всех сорбатов становится одинаковым и происходит закономерное уменьшение удерживания сорбатов при увеличении температуры (рис. 64).

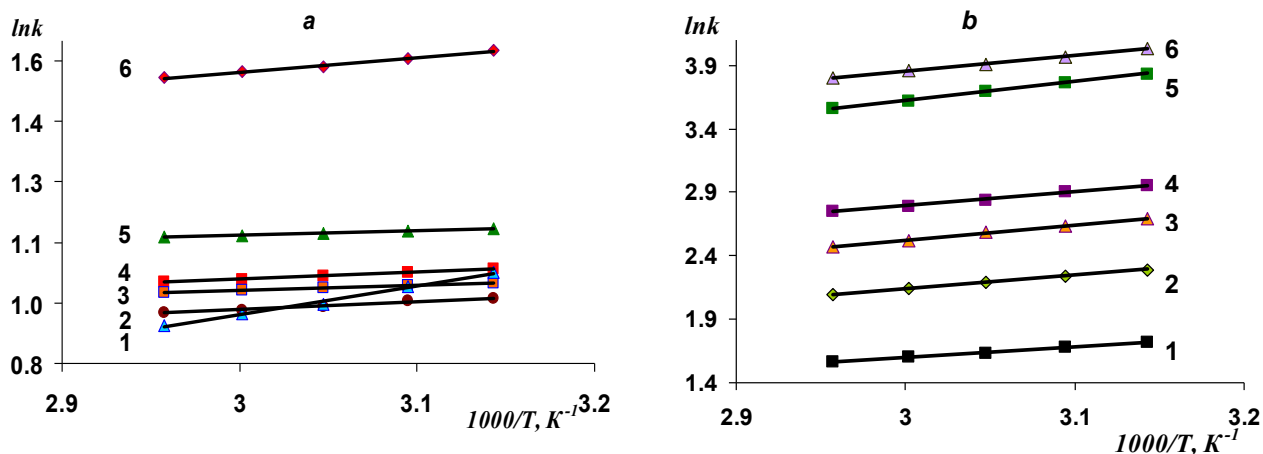


Рис. 64. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 для производных анилина и пиридина на ПМДН-5 (а): 1 –  $n$ -метиланилин, 2 – анилин, 3 – ацетанилид, 4 – хинолин, 5 – индол, 6 – пиридин; (б): 1 –  $N,N$ -диметиланилин, 2 – 2-этилпиридин, 3 – 2-метилпиридин, 4 –  $n$ -фенилендиамин, 5 – 2,6-диметилпиридин, 6 –  $N,N,N',N'$ -тетраметил- $n$ -фенилендиамин.

Получены линейные зависимости логарифма фактора удерживания от обратной температуры колонки с хорошими коэффициентами детерминации (0,987-0,998). Используя

эти графические зависимости, были рассчитаны изменения термодинамических параметров конкурентной сорбции ряда производных анилина и азотсодержащих гетероциклических соединений на ПМДН, модифицированном кислотой (табл. 35) и основанием (табл. 36).

Таблица 35. Изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на поверхности ПМДН-2 (рН ПФ составляло 2.7,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).

Сорбат	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ , % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Пиридин	30:70	0,7±0,08	30,7±0,27	9.8±0,07
	50:50	0,5±0,02	33,8±0,38	10.6±0,11
	70:30	2,1±0,06	34,3±0,11	12.3±0,27
Хинолин	30:70	1,0±0,02	16,1±0,64	5.8±0,04
	50:50	0,9±0,05	15,5±0,47	5.6±0,07
	70:30	2,3±0,08	11,5±0,26	5.7±0,08
Индол	30:70	2,3±0,11	11,7±0,18	5.8±0,03
	50:50	1,5±0,08	13,5±0,16	5.5±0,10
	70:30	1,9±0,02	12,2±0,09	5.6±0,06
2-метилпиридин	30:70	-0,4±0,02	34,1±0,28	9.7±0,21
	50:50	-0,8±0,04	37,6±0,44	10.4±0,17
	70:30	1,8±0,30	34,8±0,92	12.1±0,31
2-этилпиридин	30:70	1,0±0,06	30,2±0,11	10.0±0,25
	50:50	-0,9±0,14	38,1±0,44	10.4±0,21
	70:30	1,7±0,02	34,5±0,34	12.0±0,17
2,6-диметилпиридин	30:70	0,8±0,13	30,7±0,41	9.9±0,32
	50:50	1,0±0,01	31,7±0,36	10.5±0,47
	70:30	0,2±0,06	38,9±0,19	11.8±0,17
Анилин	30:70	1,3±0,03	23,9±0,04	8.4±0,27
	50:50	1,7±0,01	22,8±0,06	8.5±0,15
	70:30	3,7±0,12	18,1±0,09	9.2±0,23
<i>n</i> -Метиланилин	30:70	-1,9±0,04	36,2±0,88	8.9±0,24
	50:50	-0,4±0,03	33,7±0,41	9.6±0,31
	70:30	0,6±0,09	34,8±0,28	11.0±0,47
<i>n</i> -Фенилендиамин	30:70	3,0±0,02	25,9±0,06	10.7±0,18
	50:50	2,9±0,09	28,6±0,90	11.4±0,19
	70:30	1,0±0,18	40,1±0,55	12.9±0,32
<i>N,N</i> -Диметиланилин	30:70	1,6±0,04	26,0±0,63	9.3±0,28
	50:50	1,3±0,04	28,2±0,05	9.7±0,29
	70:30	3,8±0,14	23,5±0,25	10.8±0,17
<i>N,N,N',N'</i> -Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	30:70	3,2±0,05	24,5±0,22	10.5±0,33
	50:50	1,0±0,06	31,9±0,50	10.5±0,34
	70:30	-1,3±0,08	43,2±0,85	11.5±0,36



Таблица 36. Изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на ПМДН-5 (рН ПФ составляло 7.5,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Сорбат	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ , % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Пиридин	30:70	1,0±0,03	18,7±0,67	6,5±0,11
	50:50	1,3±0,05	16,1±0,57	6,1±0,15
	70:30	-0,7±0,05	21,2±0,39	5,6±0,24
Хинолин	30:70	1,0±0,02	16,6±0,64	5,9±0,14
	50:50	-0,3±0,05	19,4±0,76	5,5±0,08
	70:30	-0,9±0,14	19,5±0,66	4,9±0,08
Индол	30:70	0,4±0,11	19,3±0,18	6,2±0,04
	50:50	0,2±0,01	17,5±0,31	5,4±0,13
	70:30	-1,7±0,03	21,5±0,93	4,7±0,10
2-метилпиридин	30:70	9,5±0,57	-5,5±0,77	7,9±0,27
	50:50	3,2±0,12	11,1±0,58	6,5±0,21
	70:30	1,3±0,04	15,4±0,61	5,9±0,22
2-этилпиридин	30:70	9,2±0,08	-5,3±0,06	7,6±0,23
	50:50	2,4±0,15	12,2±0,25	6,1±0,15
	70:30	0,7±0,02	16,6±0,56	5,6±0,16
2,6-диметилпиридин	30:70	9,9±0,39	-5,2±0,38	8,4±0,21
	50:50	3,5±0,30	12,4±0,43	7,2±0,11
	70:30	5,9±0,16	3,5±0,63	6,9±0,10
Анилин	30:70	1,4±0,24	15,4±0,76	6,0±0,13
	50:50	2,1±0,11	11,9±0,52	5,7±0,09
	70:30	4,3±0,17	5,2±0,21	5,5±0,08
<i>n</i> -Метиланилин	30:70	2,8±0,16	11,1±0,74	6,1±0,11
	50:50	2,6±0,12	11,0±0,52	5,8±0,16
	70:30	3,5±0,13	7,9±0,53	5,5±0,08
<i>n</i> -Фенилендиамин	30:70	9,9±0,32	-3,6±0,16	8,8±0,11
	50:50	4,1±0,21	10,9±0,67	8,0±0,21
	70:30	6,5±0,47	3,0±0,13	7,4±0,09
<i>N,N</i> -Диметиланилин	30:70	5,1±0,14	5,7±0,72	6,5±0,12
	50:50	2,9±0,11	9,3±0,58	5,7±0,12
	70:30	3,9±0,37	6,2±0,33	5,3±0,22
<i>N,N,N',N'</i> -Тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	30:70	6,8±0,25	1,6±0,68	7,6±0,13
	50:50	3,1±0,16	14,7±0,45	7,4±0,15
	70:30	5,4±0,21	5,3±0,11	6,9±0,24

Приведенные в табл. 35-36 данные показывают, что изменение энтальпийного и энтропийного факторов при изменении состава подвижной фазы носит сложный характер. Это, вероятно, связано с реализацией различных межмолекулярных взаимодействий и варьировании вкладов энтальпийного и энтропийного факторов при сорбции веществ.

Из данных таблицы 35-36 видно, что при увеличении объемного содержания ацетонитрила в подвижной фазе от 30 об. % до 50 об. % для большинства сорбатов

наблюдается уменьшение  $|\Delta H|$ . Это может быть связано с ростом энергетических затрат на вытеснение молекул ацетонитрила с поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза в объем раствора. Другой причиной может быть увеличение сольватации полярных молекул сорбатов при возрастании содержания органического модификатора в подвижной фазе [272, 285]. Дальнейшее повышение содержания ацетонитрила от 50 об. % до 70 об. % приводит к увеличению  $|\Delta H|$  для некоторых основных соединений, что связано с изменением механизма удерживания сорбатов. При этом наблюдается и увеличение  $|\Delta S|$ . Вытеснение молекул органического модификатора с поверхности сорбента в объем раствора приводит к появлению дополнительной степени свободы, что приводит, в свою очередь, к увеличению энтропийного фактора. Смена порядка удерживания сорбатов отражается в зависимостях  $\ln k = f(1000/T)$  (рис. 65).

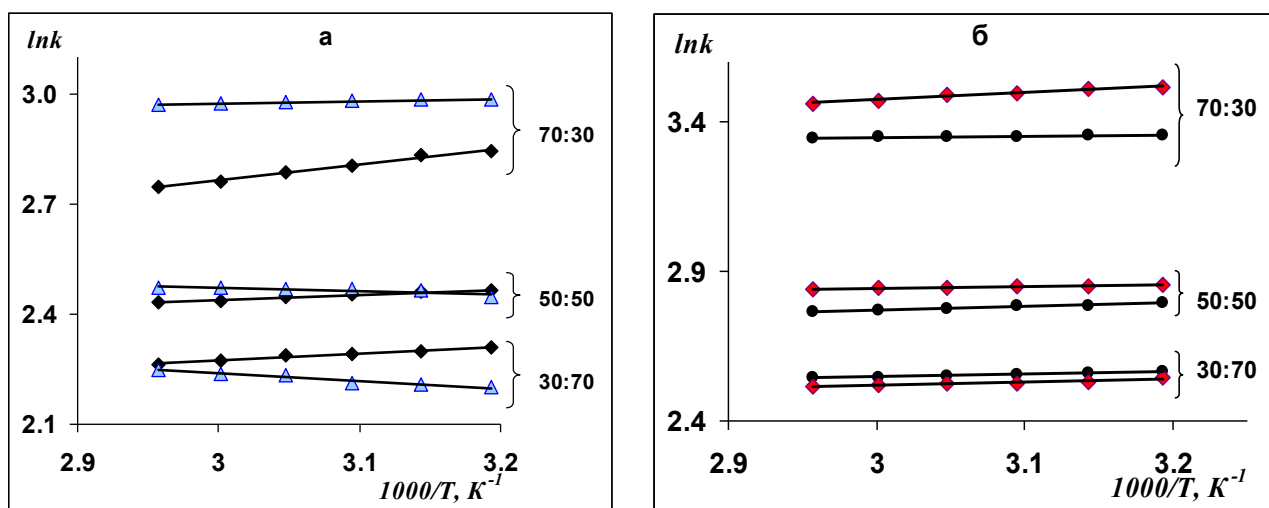


Рис. 65. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при различных соотношениях  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  для производных анилина и пиридина на ПМДН-2 (а):  $\blacklozenge$  – *N,N*-диметиланилин,  $\blacktriangle$  – *n*-метиланилин; (б)  $\bullet$  – 2,6-диметилпиридин,  $\blacklozenge$  – пиридин.

Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса были отрицательными ( $\Delta G < 0$ , см. табл. 35-36), что свидетельствует о самопроизвольности процесса. Кроме того,  $\Delta G$  монотонно убывает при уменьшении содержания ацетонитрила в ПФ для производных пиридина и анилина и увеличивается для хинолина и индола при модифицировании поверхности ПМДН кислотой. Монотонное увеличение изменений энергии Гиббса при увеличении содержания воды в ПФ наблюдается для всех производных анилина и пиридина на ПМДН-5.

В работе было установлено проявление термодинамического компенсационного эффекта, который выражается линейной зависимостью между параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и свидетельствует о близком характере физико-химических процессов в рассматриваемых адсорбционных системах [286, 287] (рис. 66). На рис. 66 приведены компенсационные зависимости для производных пиридина, из которых следует, что тангенс угла наклона при разных составах ПФ несколько изменяется, что свидетельствует о смене механизма удерживания при изменении состава ПФ. Аналогичные зависимости для производных анилина носят нелинейный характер, что показывает сложность конкурентного механизма сорбции данных сорбатов.

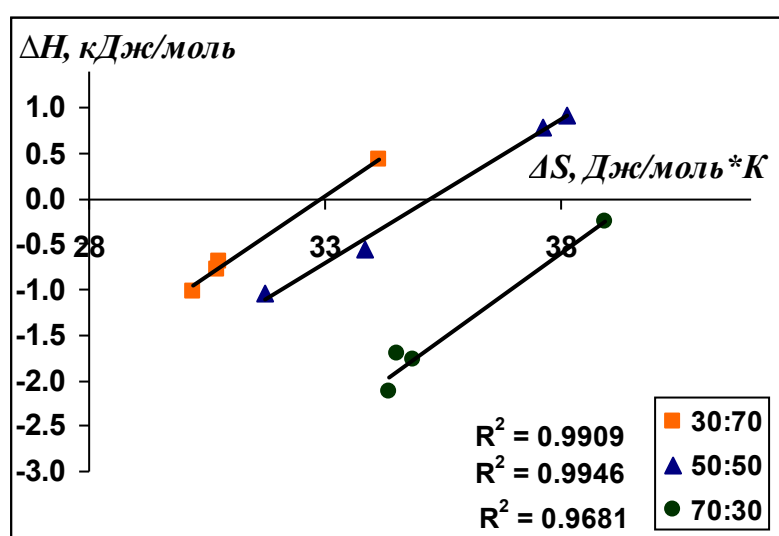


Рис. 66. Зависимость изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  производных пиридина на ПМДН-2 при различных объемных соотношениях  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 67 приведены зависимости, полученные после перевода кислотных групп поверхности сорбента в катионную форму (ПМДН-5). Из рис. 67 следует, что для разных классов сорбируемых веществ тангенс угла наклона зависимостей изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  остается постоянным, что свидетельствует об идентичности механизмов сорбции [286] разных сорбатов при одинаковом составе подвижной фазы.

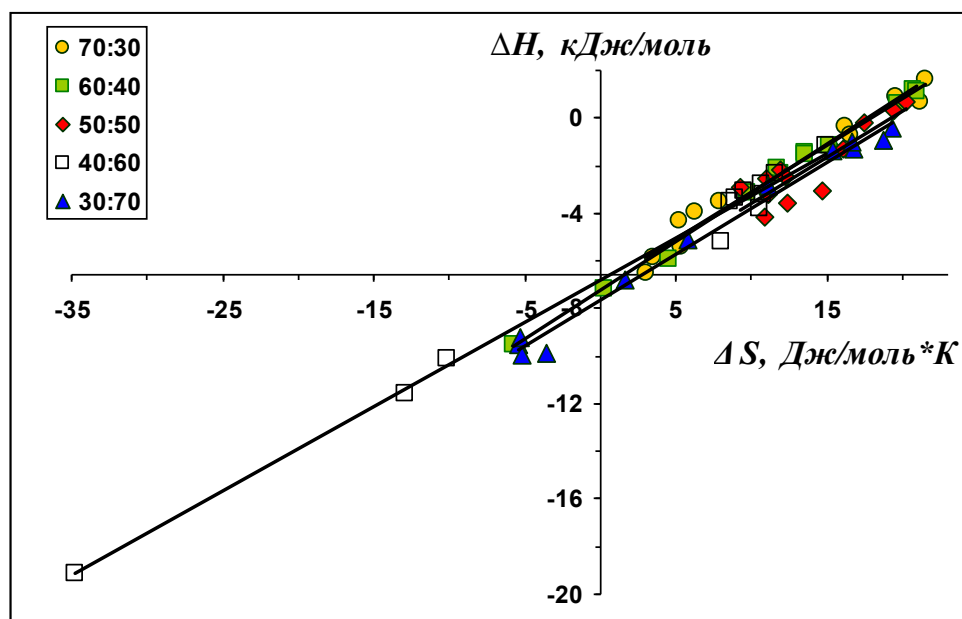


Рис. 67. Зависимость изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  производных анилина и пиридина на ПМДН-5 при различных объемных соотношениях  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ .

В табл. 37 приведены значения температур компенсации  $\beta$  и изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_\beta$  при температуре компенсации, при которой изменение энтальпии полностью компенсируется соответствующим изменением энтропии таким образом, что свободная энергия Гиббса является константой [283].

Таблица 37. Изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_\beta$  при температуре компенсации  $\beta$  для производных анилина и пиридина на ПМДН-2 и ПМДН-5.

Сорбаты	Способ модифицирования	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$	$\beta$	$\Delta G_\beta$
Производные пиридина	ПМДН-2	70:30	372	-14,7
		50:50	317	-11,2
		30:70	352	-11,6
Производные анилина и пиридина	ПМДН-5	70:30	372	-6,8
		50:50		
		30:70		

Критерием оценки достоверности полученных зависимостей [283] может служить несоответствие среднегармонической температуры ( $T_{\text{hm}}$ ) эксперимента температуре компенсации  $\beta$ . В настоящей работе  $T_{\text{hm}} = 328.5$  К. Следовательно, полученные температуры компенсации и изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G_\beta$  при температуре компенсации  $\beta$  можно считать достоверными.

#### 4.2. Влияние состава и рН подвижной фазы на удерживание ионогенных тестовых сорбатов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе

Помимо природы и состава подвижной фазы на удерживание полярных ионогенных соединений большое влияние оказывает рН раствора. Причем при изменении рН 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. 45). Поэтому в данной работе было изучено влияние рН ПФ на удерживание тестовых сорбатов, которые являются органическими кислотами, основаниями, амфотерными соединениями и нейтральными молекулами. В качестве подвижной фазы использовали водно-ацетонитрильные растворы в различных соотношениях.

На рис. 68-70 приведены зависимости логарифма фактора удерживания сорбатов от рН ПФ при соотношениях  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, 50:50 и 70:30.

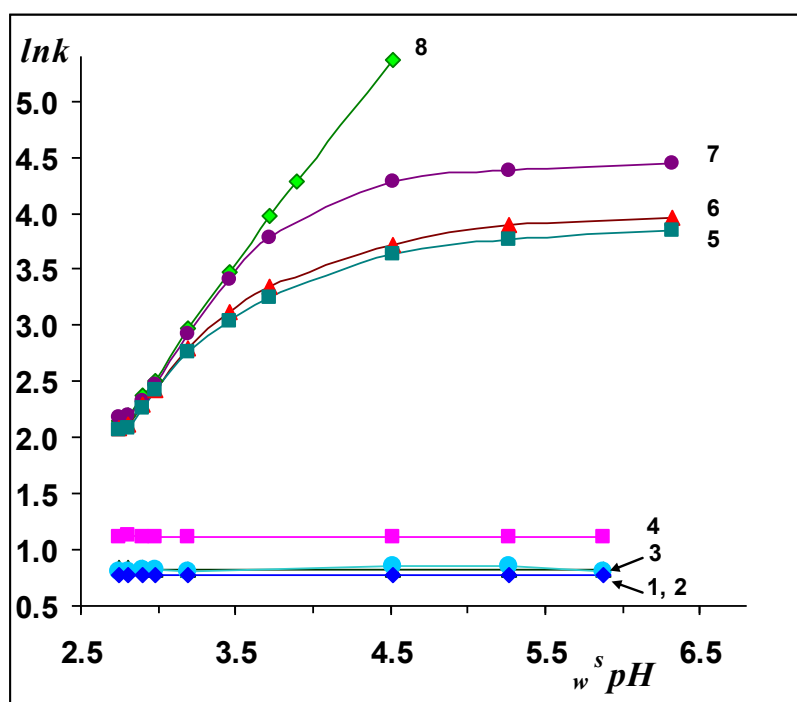


Рис. 68. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  тестовых сорбатов на ПМДН от рН ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70: 1 – *n*-нитрофенол, 2 – фенол, 3 – нитробензол, 4 – бензол, 5 – анилин, 6 – *m*-аминофенол, 7 – *o*-аминофенол, 8 – *n*-аминофенол.

Из рис. 68 следует, что удерживание нейтральных молекул бензола и кислотных соединений фенола и *n*-нитрофенола не изменяется в исследуемом интервале рН 2.7 – 6. Бензол является не диссоциирующим соединением, поэтому изменение рН не влияет на его удерживание. Фенол и *n*-нитрофенол находятся в молекулярной форме во всем исследуемом

интервале рН (рКа фенола = 10,00, рКа *n*-нитрофенола = 7,15) вследствие чего их удерживание не изменяется.

В то же время изменение рН раствора от 2,7 до 6 оказывает существенное влияние на адсорбцию молекул с аминогруппами: *n*-аминофенола, *o*-аминофенола, *m*-аминофенола и анилина. Величины показателей констант кислотностей данных соединений лежат в исследуемом интервале рН, следовательно, при изменении рН ПФ молекулы сорбатов могут находиться в протонированной или молекулярной формах. При рН меньше  $pK_{BH^+}$  молекулы *n*-аминофенола, *o*-аминофенола, *m*-аминофенола и анилина находится в протонированной форме, а при рН больше  $pK_{BH^+}$  – в молекулярной.

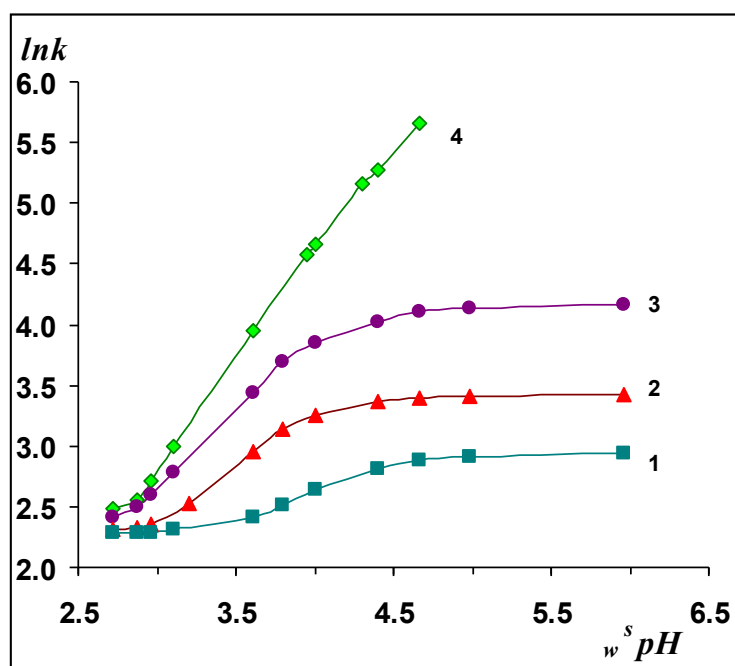


Рис. 69. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  тестовых сорбатов на ПМДН от рН ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  50:50: 1 – анилин, 2 – *m*-аминофенол, 3 – *o*-аминофенол, 4 – *n*-аминофенол.

Из рис. 68-70 также следует, что при увеличении рН ПФ от 2,7 до 6 адсорбция соединений с аминогруппами увеличивается. Вероятно, это связано со способностью молекул в протонированной форме (при рН=2,7) проявлять склонность к взаимодействию не только с кислотными центрами на поверхности сорбента, но и с молекулами ПФ. В молекулярной же форме взаимодействие молекул сорбатов с ПФ уменьшается, что приводит к возрастанию их адсорбции на поверхности ПМДН.

Наряду с этим, из сравнения зависимостей на рис. 68-70 видно, что увеличение содержания ацетонитрила в ПФ от 30 до 70 об. % приводит к уменьшению разницы в удерживании протонированной и молекулярной форм молекул сорбатов с аминогруппами. В области рН = 2,7, при увеличении содержания ацетонитрила в подвижной фазе, молекулы

воды преимущественно находятся у полярной поверхности сорбента в соответствии с предполагаемым механизмом в режиме HILIC [51], что способствует преимущественному нахождению протонированных молекул сорбатов у поверхности ПМДН вследствие их лучшей растворимости в воде за счет стабилизации протонированных форм. В области нейтральных рН с увеличением содержания ацетонитрила в подвижной фазе наблюдается уменьшение удерживания молекул сорбатов. Молекулы оснований находятся в молекулярной форме в данных условиях и гидрофобные участки этих молекул могут уже хорошо сольватироваться молекулами ацетонитрила.

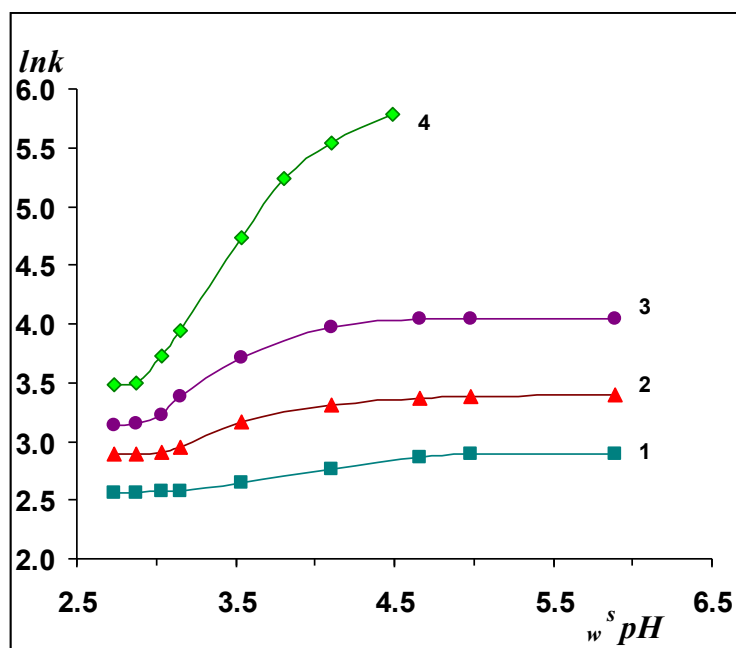


Рис. 70. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  тестовых сорбатов на ПМДН от рН ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30: 1 – анилин, 2 – *m*-аминофенол, 3 – *o*-аминофенол, 4 – *n*-аминофенол.

Наряду с этим, при увеличении содержания органического компонента в ПФ увеличивается селективность разделения структурных изомеров аминофенола (рис. 70). Причем увеличение удерживания изомеров происходит в следующем ряду: *m*-аминофенол ( $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 4,17$ ) < *o*-аминофенол ( $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 4,72$ ) < *n*-аминофенол ( $\text{pK}_{\text{BH}^+} = 5,5$ ), т.е. в порядке увеличения показателей констант кислотности сорбатов.

Из результатов проведённых экспериментов выявлено, что с увеличением рН подвижной фазы наблюдается увеличение адсорбции ионогенных основных соединений. Это связано с различием механизмов удерживания протонированной и молекулярной форм адсорбатов. Также было обнаружено увеличение удерживания сорбатов с аминогруппами при значении рН=2,7 с увеличением содержания ацетонитрила в подвижной фазе до 70 об. %. Это связано с энергетически выгодным нахождением протонированной формы

соединений в приповерхностном водном слое. В то время как при рН, близких к нейтральной среде, наблюдается уменьшение удерживания молекул оснований с увеличением содержания ацетонитрила в подвижной фазе. Это связано с тем, что молекулы оснований находятся в молекулярной форме, и гидрофобные участки этих молекул могут хорошо сольватироваться молекулами ацетонитрила. С увеличением содержания ацетонитрила до 70 об. % в подвижной фазе также выявлена селективность удерживания на ПМДН по отношению к структурным изомерам аминофенола. Прослеживается корреляция изменения удерживания структурных изомеров на поверхности ПМДН с их константами кислотности.

В литературном обзоре (глава 1, раздел 1.2.) отмечалось, что величина рН в водно-органических растворах может быть измерена в двух шкалах:  ${}^w pH$  и  ${}^s pH$ . На рис. 71 приведены зависимости рН водного ( ${}^w pH$ ) и водно-органических растворов ( ${}^w pH$  и  ${}^s pH$ ) от концентрации  $H_3PO_4$ , используемой для приготовления ПФ. Из данных зависимостей следует, что увеличение содержания ацетонитрила в ПФ приводит к значительному сдвигу рН. Значения  ${}^s pH$  были рассчитаны с использованием литературных данных [22]. Полученные значения будут использоваться в данной работе в дальнейшем.

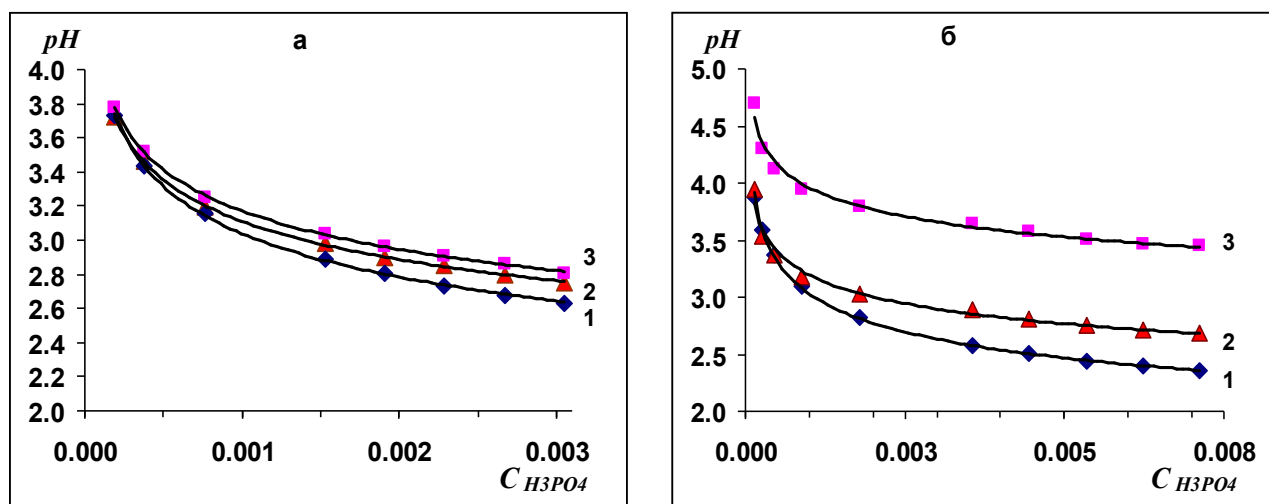


Рис. 71. Зависимость рН водно-ацетонитрильного раствора от концентрации кислоты в водной части при содержании ацетонитрила 30 об. % (а) и 70 об. % (б): 1 –  ${}^w pH$ ; 2 –  ${}^s pH$ ; 3 –  ${}^s pH$ .

На рис. 72-73 приведены зависимости логарифма удерживания анилина и *m*-аминофенола от рН ПФ, выраженного через  ${}^w pH$  и  ${}^s pH$ .



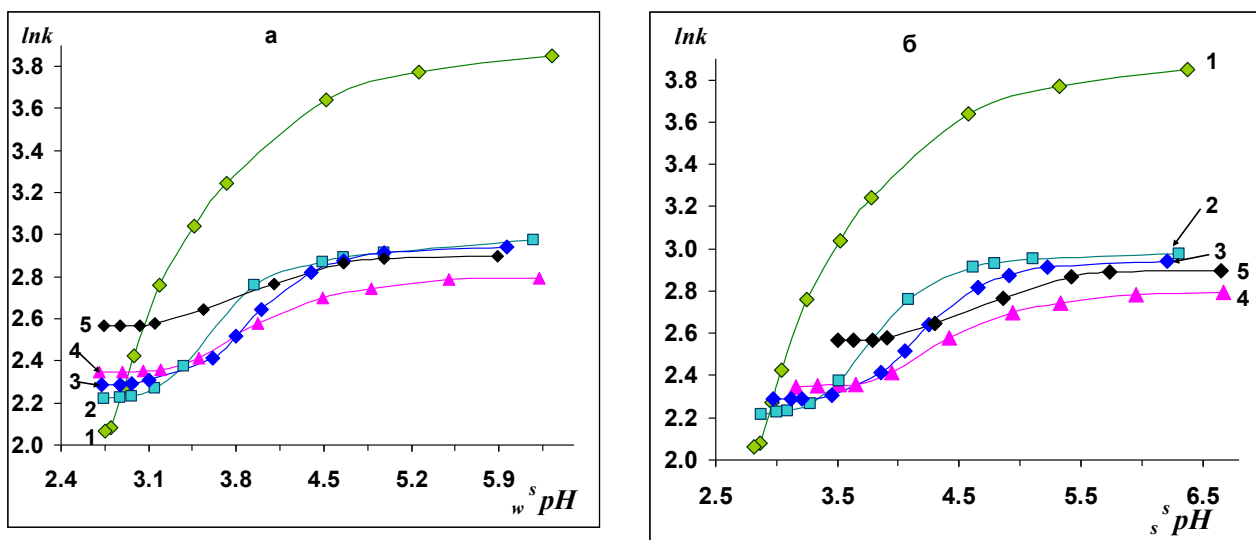


Рис. 72. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  анилина от  $w^s pH$  (а) и  $s^s pH$  (б) ПФ при различном объемном содержании ацетонитрила: 1 – 30 %, 2 – 40 %, 3 – 50 %, 4 – 60 %, 5 – 70 %.

Из данных зависимостей следует, что при использовании шкалы  $s^s pH$  кривые смещаются в соответствии с изменением показателя константы кислотности основных соединений.

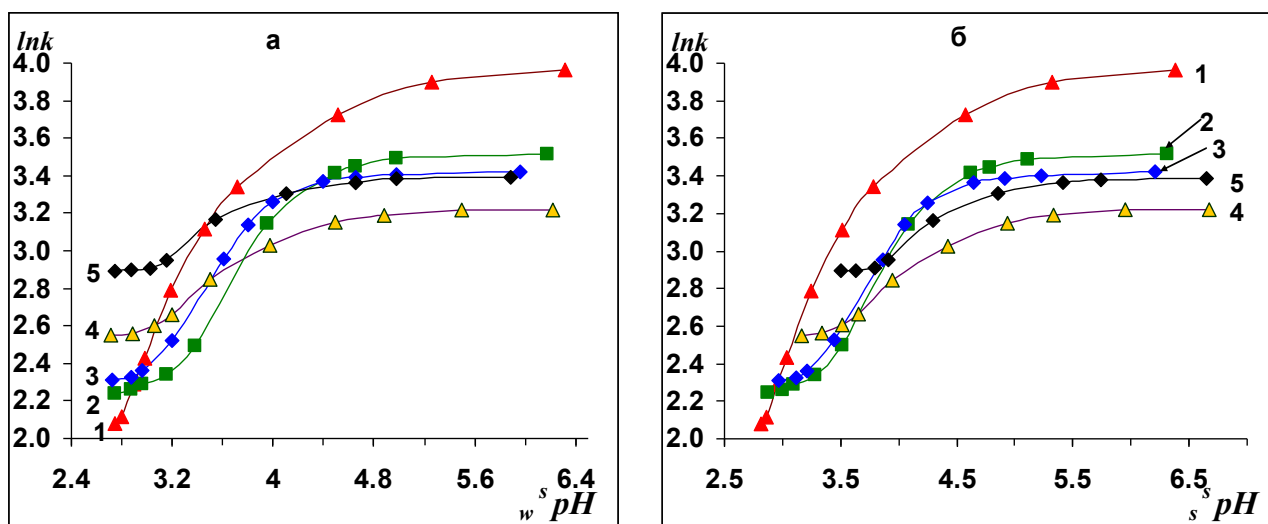


Рис. 73. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  *m*-аминофенола от  $w^s pH$  (а) и  $s^s pH$  (б) ПФ при различном объемном содержании ацетонитрила: 1 – 30 %, 2 – 40 %, 3 – 50 %, 4 – 60 %, 5 – 70 %.

Увеличение содержания ацетонитрила при низком  $^S_pH$  приводит к увеличению адсорбции сорбатов, однако, при  $^S_pH$ , близком к нейтральной среде наблюдается минимум адсорбции при составе ПФ 60:40, что может быть связано с изменением константы кислотности основных соединений в водно-органических растворах (зависимости констант кислотности для таких соединений, как правило, проходят через минимум при содержании органического компонента 60-70 %) [72]. Кроме того, из рис. 72-73 видно, что увеличение содержания ацетонитрила приводит к большому сдвигу кривых и истинное значение pH водно-органического раствора значительно отличается от измеренного в шкале  $^S_pH$  и тем более от  $^W_pH$  в водном растворе.

Следовательно, при изучении влияния pH раствора на адсорбцию веществ целесообразнее пользоваться шкалой  $^S_pH$ . При этом удобнее проводить измерения  $^S_pH$  при калибровке системы электродов в водных стандартных буферных растворах, а затем переводить значения  $^S_pH$  в  $^W_pH$  при помощи  $\delta$ -параметра (рис.74) [21].

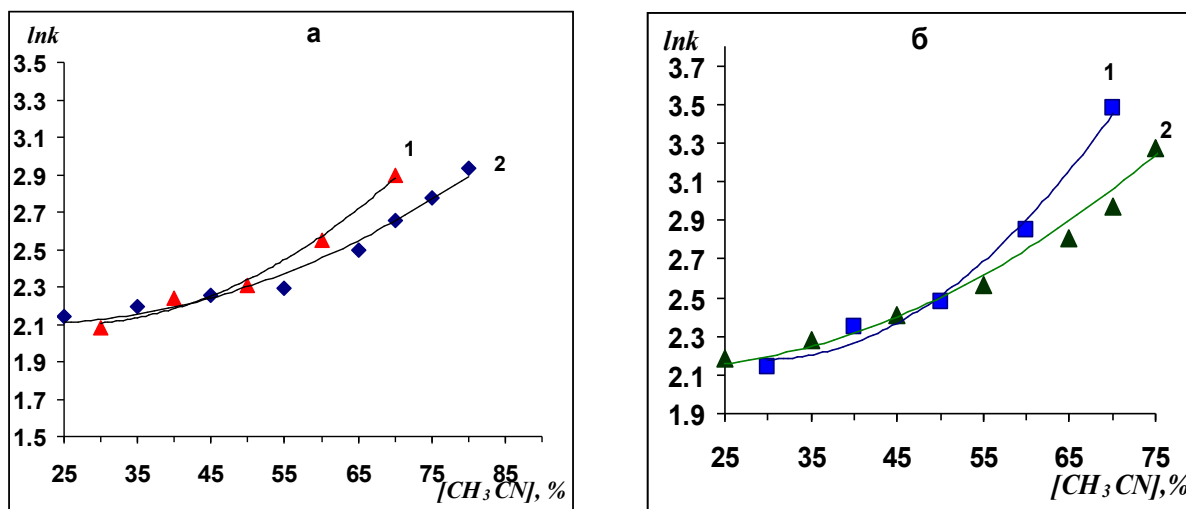


Рис. 74. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  *m*-аминофенола (а) и *p*-аминофенола (б) от объемного содержания ацетонитрила в ПФ: 1 –  $^S_pH=2,7$ ; 2 –  $^W_pH=2,7$ .

На рис. 75 приведены зависимости логарифма фактора удерживания *m*-аминофенола от объемного содержания ацетонитрила в ПФ при использовании шкалы  $^S_pH$ .

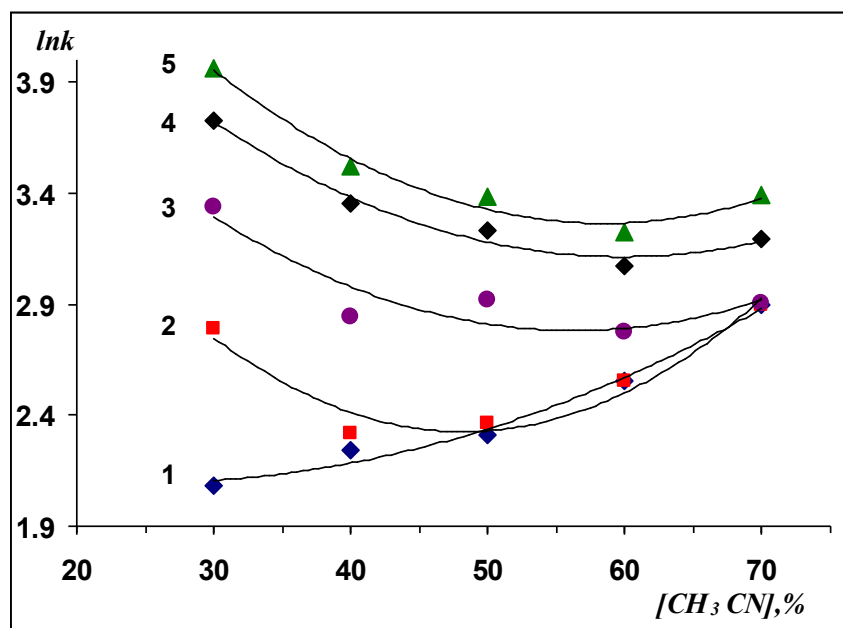


Рис. 75. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  *m*-аминофенола при различном объемном содержании ацетонитрила в ПФ: 1 –  ${}^S pH = 2,7$ ; 2 –  ${}^S pH = 3,2$ ; 3 –  ${}^S pH = 3,8$ ; 4 –  ${}^S pH = 4,5$ ; 5 –  ${}^S pH = 6,3$ .

Следует отметить, что в данном случае (рис. 75) наблюдается увеличение удерживания при увеличении содержания ацетонитрила ПФ при низком  ${}^S pH$ . Кривые с минимумом наблюдаются при промежуточных значениях pH, когда сорбат находится частично в протонированной и частично в молекулярной формах и при преимущественном нахождении сорбата в молекулярной форме. Доля каждой из форм сорбатов существенно влияет на удерживание, т.к. наблюдается смещение минимума данных зависимостей. При низком значении pH сорбат находится преимущественно в протонированной форме и увеличение содержания воды в ПФ приводит к уменьшению удерживания, что связано с увеличением взаимодействия протонированной формы с объемной ПФ за счет сольватации молекулами воды. При высоком pH молекулы сорбата присутствуют в водно-органическом растворе, в основном, в молекулярной форме и увеличение содержания ацетонитрила в данном случае приводит к уменьшению удерживания за счет сольватации гидрофобных участков сорбатов молекулами ацетонитрила и уменьшением адсорбции *m*-аминофенола.

При изучении влияния температуры на удерживание сорбатов (разделы 4.1.3. и 4.1.6.) были установлены 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.

Для тестовых сорбатов с аминогруппами, когда последние находятся преимущественно в молекулярной форме (при  $s_pH=6$ ) построены зависимости  $\ln k = f(1000/T)$  и рассчитаны изменения термодинамических параметров (табл. 38). Для *n*-аминофенола такие зависимости получить не удалось вследствие его высокой адсорбции ( $t_R > 120$  мин).

Таблица 38. Изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на поверхности ПМДН (рН ПФ составляло 6, ПФ готовили без добавления буфера).

Сорбат	CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O, % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
анилин	30:70	24,1±0,08	-37,2±0,87	13,0±0,42
	50:50	7,6±0,48	8,6±0,49	10,2±0,24
	70:30	9,4±0,09	-0,3±0,02	9,3±0,12
<i>o</i> -аминофенол	30:70	34,9±0,38	-61,2±0,41	16,6±0,12
	50:50	17,3±0,05	-8,7±0,21	14,7±0,22
	70:30	12,0±0,08	6,3±0,05	13,9±0,24
<i>m</i> -аминофенол	30:70	27,2±0,66	-45,5±0,56	13,6±0,13
	50:50	17,2±0,96	-16,5±0,94	12,3±0,15
	70:30	10,6±0,08	2,5±0,03	11,4±0,16

Из табл. 38 следует, что адсорбция молекулярных форм сорбатов на поверхности сорбента характеризуется бóльшим тепловым эффектом по сравнению со значениями, полученными при модифицировании сорбента кислотой или основанием (табл. 25-26). При этом, максимальный тепловой эффект 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. Кроме того, возрастание содержания ацетонитрила в ПФ приводит к реализации режима НЛС и образованию водного слоя на поверхности [51].

Интересно отметить, что зависимости между параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при рН=6 (ПФ без добавления буферного раствора) носят линейный характер, аналогично подобным зависимостям при рН=2.7, что свидетельствует о близком характере физико-химических процессов в рассматриваемых адсорбционных системах (рис. 76). Однако, наклон

зависимости значительно отличается, что указывает на изменение механизма адсорбции веществ в молекулярной форме на поверхности сорбента.

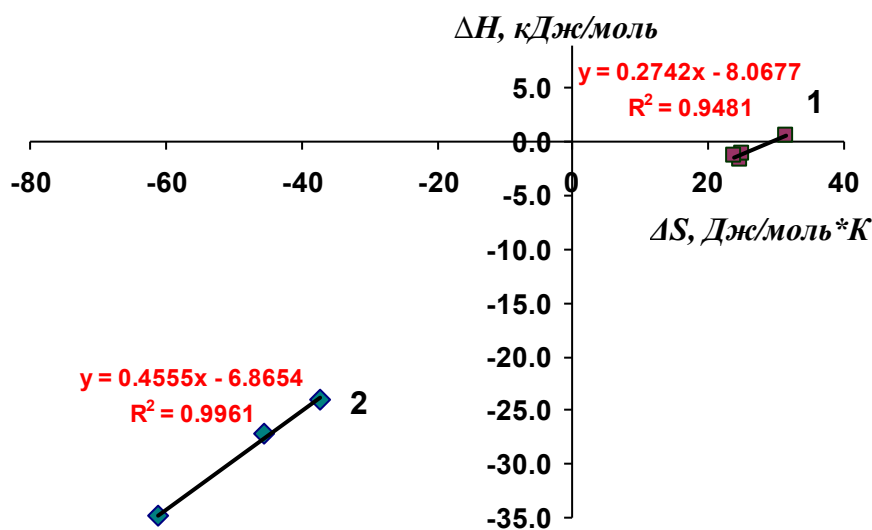


Рис. 76. Зависимость изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  сорбатов с аминогруппами при составе  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70: 1 – pH=2,7, 2 – pH=6.

#### 4.3. Зависимость удерживания витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе от состава подвижной фазы

В предыдущих разделах были представлены результаты по детальному изучению физико-химических закономерностей адсорбции тестовых сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. Эти данные можно использовать для интерпретации адсорбции витаминов на поверхности ПМДН.

Первоначально были определены степени извлечения водо- и жирорастворимых витаминов из растворов (водных для водорастворимых витаминов и ацетонитрильных для жирорастворимых витаминов) в статическом режиме. В результате исследований было установлено, что ПМДН характеризуется высокой емкостью по отношению к водорастворимым витаминам (степень извлечения  $R_0 \approx 95\text{--}99\%$ ). По отношению к жирорастворимым витаминам исследуемый сорбент характеризуется малой емкостью (степень извлечения  $R_0 \leq 20\%$ ).

Дальнейшее исследование проводили с использованием растворов водорастворимых витаминов. В настоящей работе изучена сорбция водорастворимых витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза при его модифицировании ортофосфорной кислотой (ПМДН-2) и гидроксидом аммония (ПМДН-5).

Зависимости логарифмов фактора удерживания водорастворимых витаминов от объемного содержания ацетонитрила в ПФ на ПМДН-2 представлены на рис. 77.

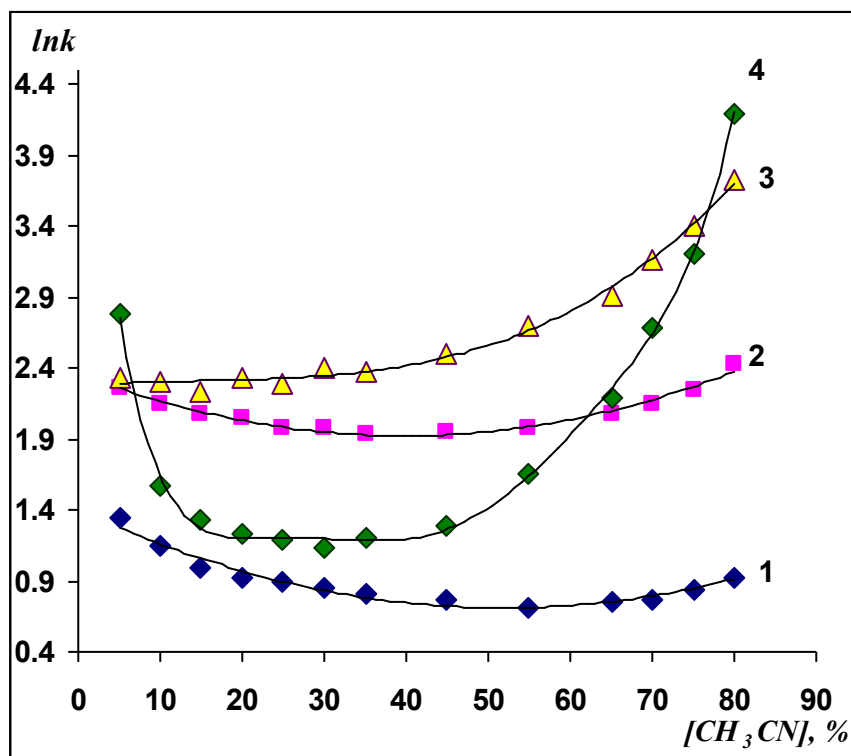


Рис 77. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов на ПМДН-2 от объемного содержания органического модификатора в подвижной фазе: 1 –  $V_2$ , 2 –  $V_3$ , 3 –  $V_6$ , 4 –  $V_{12}$ .

Полученные зависимости логарифмов фактора удерживания водорастворимых витаминов от содержания ацетонитрила в ПФ имеют нелинейную форму с точкой перегиба при содержании ацетонитрила в ПФ 30 об. % для  $V_{12}$ , 15 об. % для  $V_6$ , 45 об. % для  $V_3$  и 60 об. % для  $V_2$ .

При использовании подвижных фаз с большим содержанием ацетонитрила (70-80 об. %) удержание сорбатов определяется, в основном, специфическими межмолекулярными взаимодействиями. При изучении адсорбции тестовых сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного микроалмаза было показано, что сорбаты с основными группами сильнее удерживаются на ПМДН. Электронная пара азота в пиридиновом фрагменте меньше гидроксильных групп участвует в перераспределении электронной плотности в структуре витамина  $V_6$ , что приводит к увеличению донорных свойств атома азота и основности молекулы пиридоксина и, как следствие, к увеличению удерживания данного сорбата. Наличие незкранированной амидной группы в структуре витамина  $V_3$  приводит к увеличению удерживания данного сорбата по сравнению с рибофлавином. Удержание  $V_{12}$ , вероятно, связано с наличием в структуре этого витамина

нескольких неэкранированных амидных групп. Следует отметить, что зависимости логарифмов факторов удерживания витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> от содержания ацетонитрила в ПФ подобны зависимостям для аминофенолов, что, вероятно, связано с амфотерными свойствами витаминов и молекул аминофенола. Изменение удерживания витамина В<sub>2</sub> при изменении состава ПФ похоже, в свою очередь, на таковое для кислотных молекул фенола.

При увеличении полярности элюента (воды в бинарной ПФ СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O) возрастание удерживания происходит из-за превалирующей роли неспецифических межмолекулярных взаимодействий адсорбат-адсорбент. При этом удерживание витамина В<sub>12</sub> на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза вновь оказывается наибольшим из-за больших величин его поляризуемости, объема молекулы и молекулярной рефракции, которые вносят преобладающий вклад в неспецифические взаимодействия адсорбат-адсорбент. Также следует отметить сопоставимые величины адсорбции витаминов В<sub>6</sub> и В<sub>3</sub> на ПМДН при увеличении содержания воды в подвижной фазе. Что может быть связано с близкими молекулярными объемами данных молекул. Вероятно, при высоком содержании полярного компонента (воды) в подвижной фазе основной вклад в удерживание сорбатов вносят неспецифические межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент и, следовательно, с увеличением молекулярного объема и гидрофобности сорбата его удерживание должно возрастать. Так, максимальное удерживание наблюдается для витамина В<sub>12</sub> ( $V= 1202 \text{ \AA}^3$ ,  $\log P=3.57$ ), далее в порядке уменьшения фактора и времени удерживания следуют витамин В<sub>6</sub> ( $V= 154 \text{ \AA}^3$ ,  $\log P=-1,10$ ), В<sub>3</sub> ( $V= 108 \text{ \AA}^3$ ,  $\log P=-0,37$ ) и В<sub>2</sub> ( $V= 321 \text{ \AA}^3$ ,  $\log P=-1.46$ ).

При модифицировании поверхности сорбента гидроксидом аммония (ПМДН-5) и переводе кислотных групп в катионную форму адсорбция витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> резко уменьшается, что было характерно для тестовых сорбатов оснований, в том числе для аминофенолов (рис. 78).

При этом адсорбция витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub> не изменяется при различных способах модифицирования поверхности, что наблюдалось для кислотных производных фенола (рис. 79).

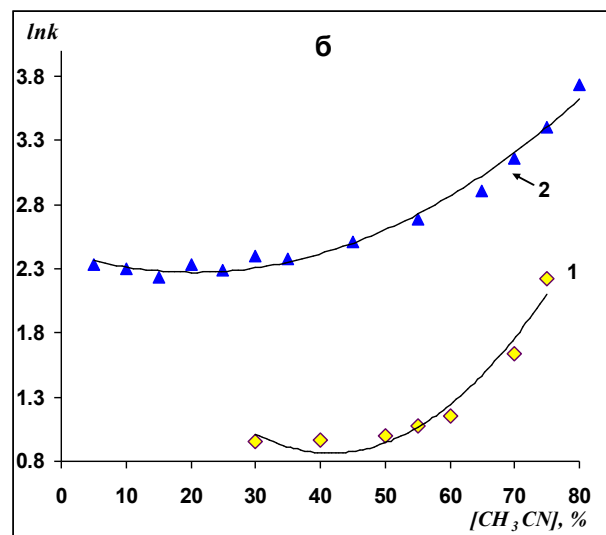
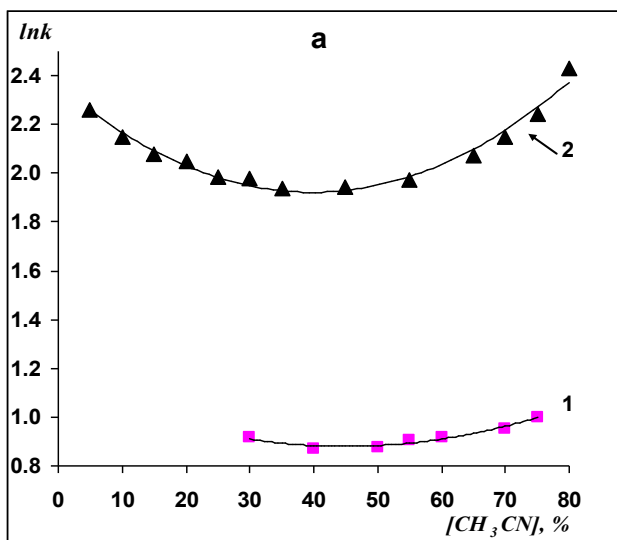


Рис 78. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов В<sub>3</sub> (а) и В<sub>6</sub> (б) от объемного содержания органического модификатора в подвижной фазе: 1 – ПМДН, модифицирован основанием (ПМДН-5), 2 – ПМДН, модифицирован кислотой (ПМДН-2).

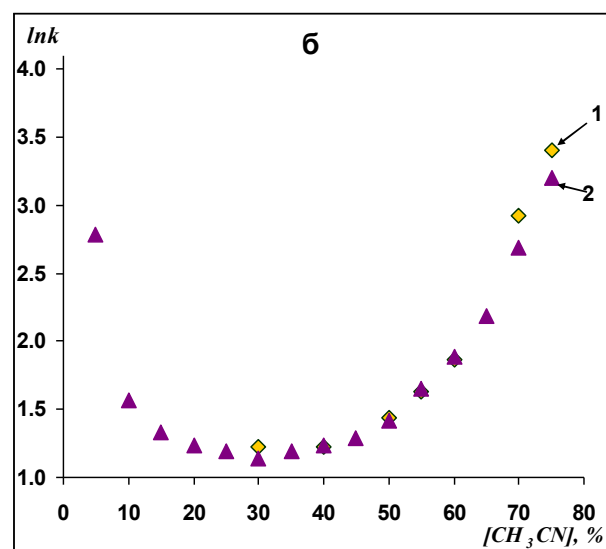
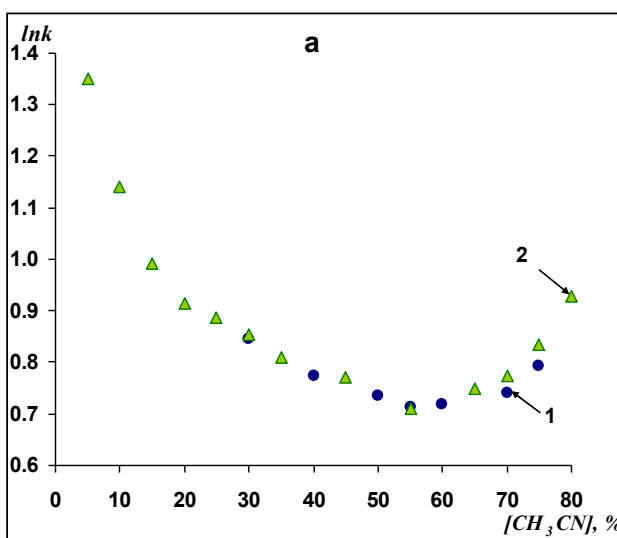


Рис 79. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов В<sub>2</sub> (а) и В<sub>12</sub> (б) от объемного содержания органического модификатора в подвижной фазе: 1 – ПМДН, модифицирован основанием (ПМДН-5), 2 – ПМДН, модифицирован кислотой (ПМДН-2).

Таким образом, при модифицировании поверхности сорбента гидроксидом аммония порядок удерживания витаминов изменяется и адсорбция витамина В<sub>12</sub> оказывается максимальной во всем исследуемом интервале содержания органического модификатора в ПФ (рис. 80). При этом наибольшая селективность разделения водорастворимых витаминов наблюдается при высоком содержании ацетонитрила в ПФ.



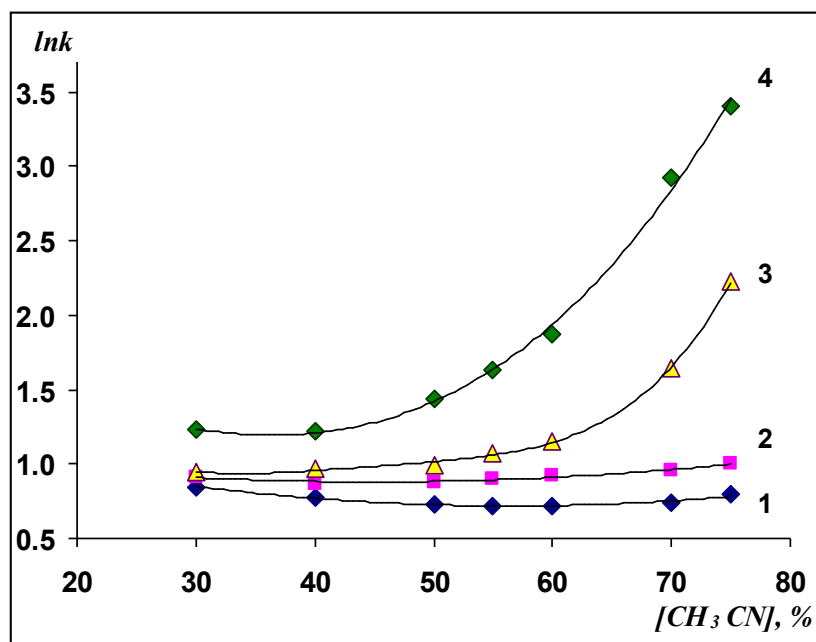


Рис 80. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов на ПМДН-5 от объемного содержания органического модификатора в подвижной фазе: 1 –  $V_2$ , 2 –  $V_3$ , 3 –  $V_6$ , 4 –  $V_{12}$ .

Полученные зависимости логарифмов фактора удерживания витаминов от содержания ацетонитрила в ПФ при модифицировании сорбента основанием имеют также нелинейную форму. При содержании ацетонитрила в ПФ от 40 до 75 об. % удерживание  $V_3$ ,  $V_6$  и  $V_{12}$ , а в случае витамина  $V_2$  от 60 до 75 об. % возрастает.

#### 4.4. Влияние pH раствора на удерживание водорастворимых витаминов на поверхности ПМДН

Было изучено влияние pH ПФ на удерживание водорастворимых витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе. На рис. 81-83 приведены зависимости логарифма фактора удерживания витаминов от pH водно-ацетонитрильных растворов в интервале 2,5-6 при различных составах ПФ.

Из полученных зависимостей следует, что изменение pH ПФ практически не влияет на удерживание витаминов  $V_2$  и  $V_{12}$ . Изменение адсорбции витаминов  $V_3$  и  $V_6$  аналогично зависимостям, наблюдаемым для молекул оснований и амфотерных аминифенолов. При увеличении pH ПФ возрастает адсорбция данных витаминов.

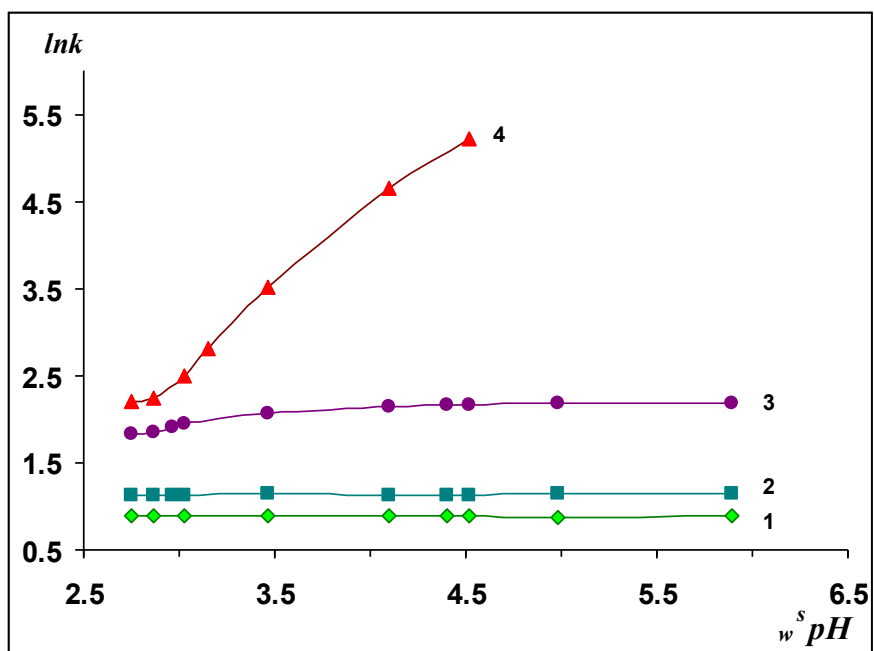


Рис. 81. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов на ПМДН от pH ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70: 1 – B<sub>2</sub>, 2 – B<sub>12</sub>, 3 – B<sub>3</sub>, 4 – B<sub>6</sub>.

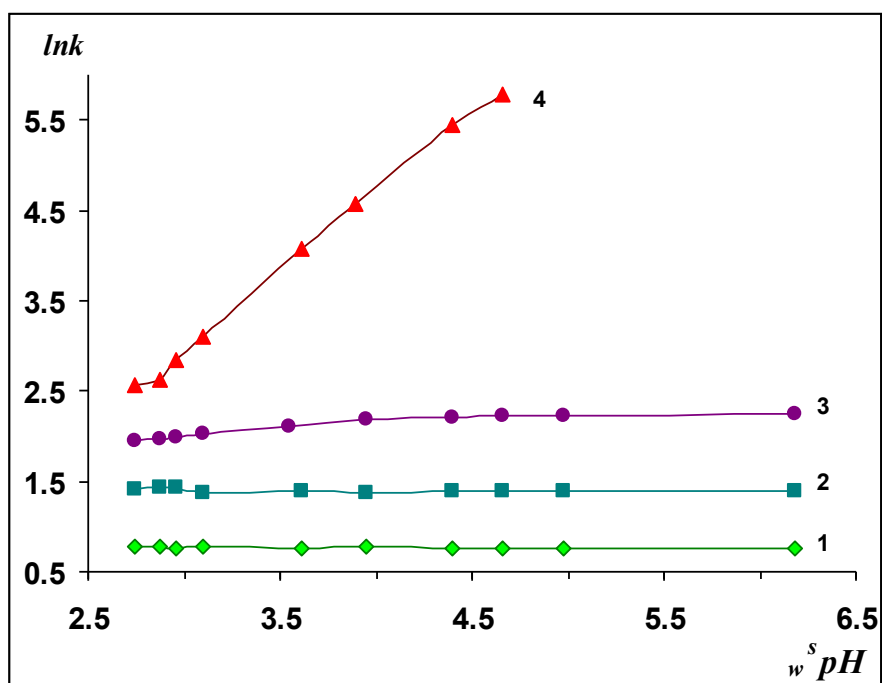


Рис. 82. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов на ПМДН от pH ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  50:50: 1 – B<sub>2</sub>, 2 – B<sub>12</sub>, 3 – B<sub>3</sub>, 4 – B<sub>6</sub>.

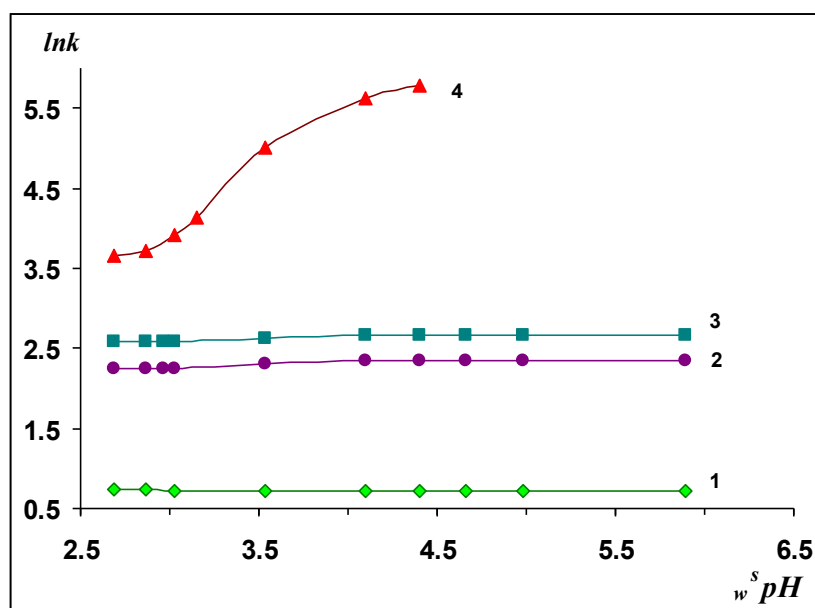


Рис. 83. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  водорастворимых витаминов на ПМДН от pH ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30: 1 –  $\text{B}_2$ , 2 –  $\text{B}_3$ , 3 –  $\text{B}_{12}$ , 4 –  $\text{B}_6$ .

Постоянство адсорбции витаминов  $\text{B}_2$  и  $\text{B}_{12}$  при изменении pH ПФ связано с преобладанием одной формы витамина в растворе в данном диапазоне pH. На рис. 84 приведено распределение кислотно-основных форм витамина  $\text{B}_2$  в исследуемом интервале pH в водных растворах. Из рис. 84 следует, что в исследуемом интервале pH витамины  $\text{B}_2$  и  $\text{B}_{12}$  находится преимущественно в молекулярной форме [288].

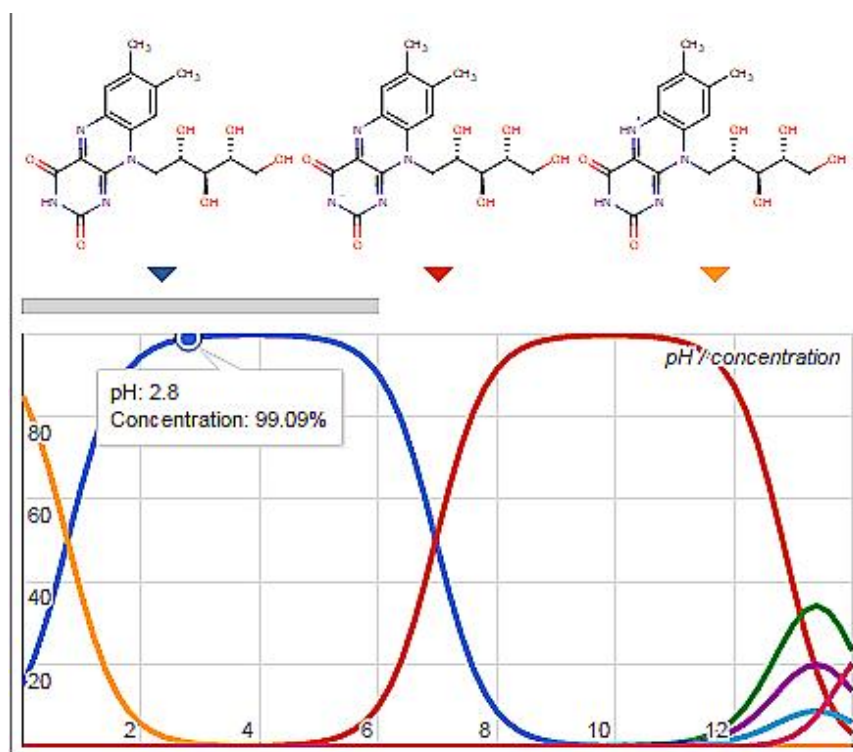


Рис. 84. Распределение кислотно-основных форм витамина  $\text{B}_2$  от pH в водных растворах [288].

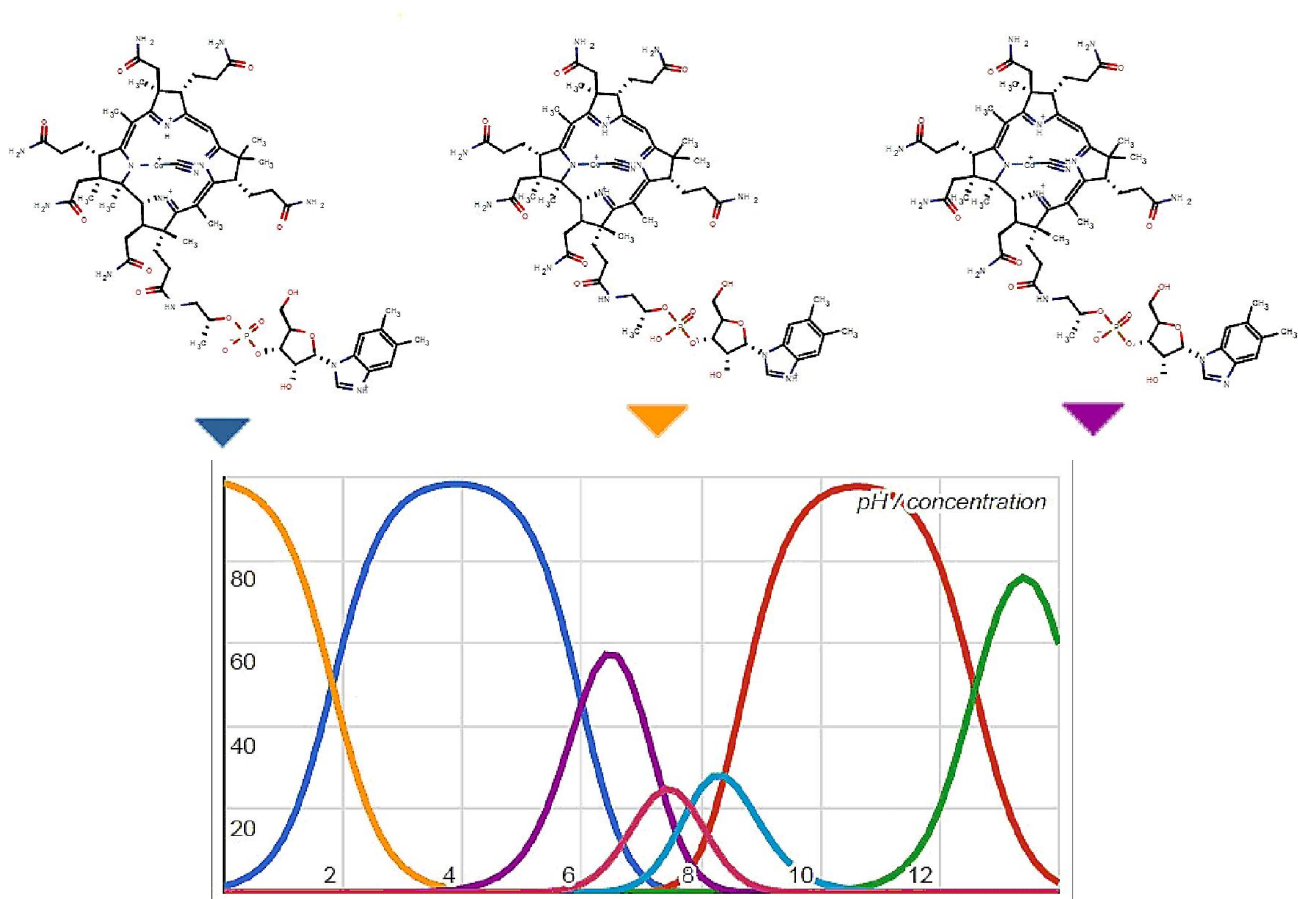


Рис. 85. Распределение кислотно-основных форм витамина В<sub>12</sub> от рН в водных растворах [288].

На рис. 86 приведены аналогичные распределения кислотно-основных форм витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> [288].

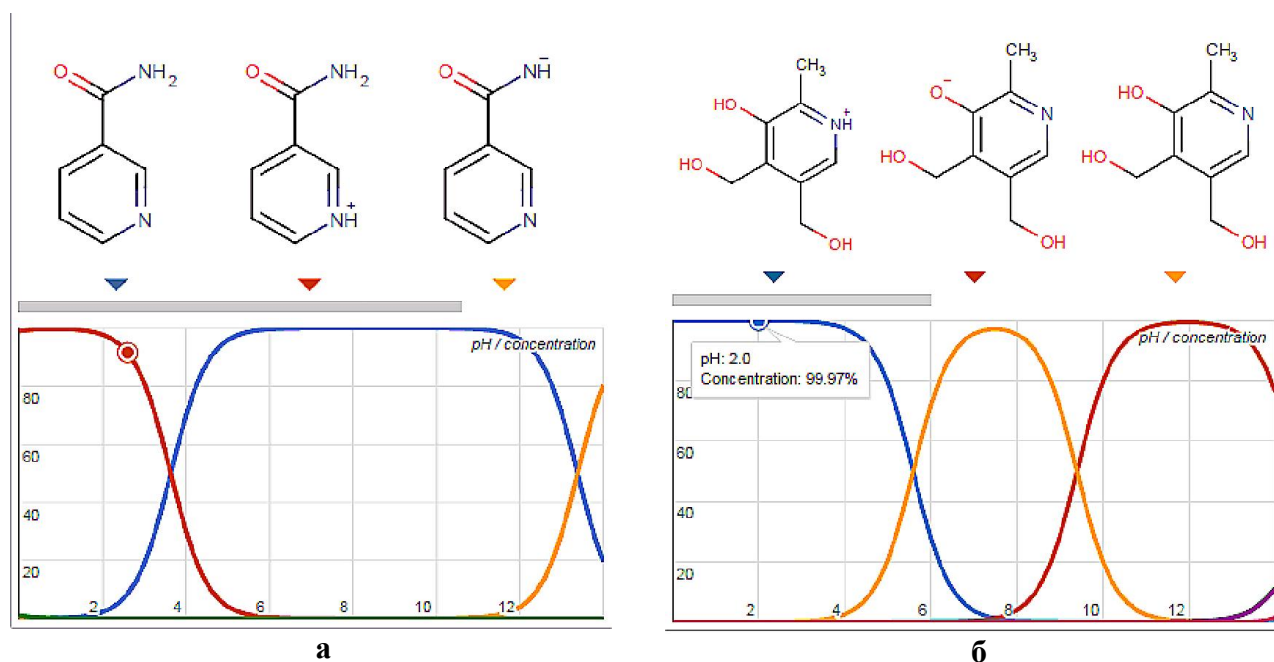


Рис. 86. Распределение кислотно-основных форм витаминов В<sub>3</sub> (а) и В<sub>6</sub> (б) от рН водных растворов [288].

Из данных зависимостей (рис. 86) видно, что в интервале рН от 2,5 до 6 изменяется содержание протонированной и молекулярной форм витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub>.

Кроме того, из рис. 81-83 следует, что при увеличении содержания ацетонитрила в ПФ происходит изменение порядка удерживания сорбатов: при соотношении CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30 удерживание витамина В<sub>12</sub> возрастает по сравнению с адсорбцией витамина В<sub>3</sub>. При этом с возрастанием содержания ацетонитрила увеличивается и адсорбция витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub>. Следовательно, аналогично зависимостям, полученным для тестовых сорбатов, прослеживается рост селективности разделения витаминов при увеличении рН ПФ и содержании ацетонитрила в водно-органическом растворе.

#### 4.5. Влияние температуры на сорбцию водорастворимых витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе

##### 4.5.1. Изучение термоустойчивости водорастворимых витаминов

Из литературы известно, что витамины являются довольно неустойчивыми соединениями [140], поэтому необходимо было изучить устойчивость исследуемых витаминов группы В по отношению к нагреванию. Были получены кинетические кривые термоустойчивости витаминов группы В (В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub>) в водных растворах в температурном интервале от 25 до 65 °С (рис. 87).

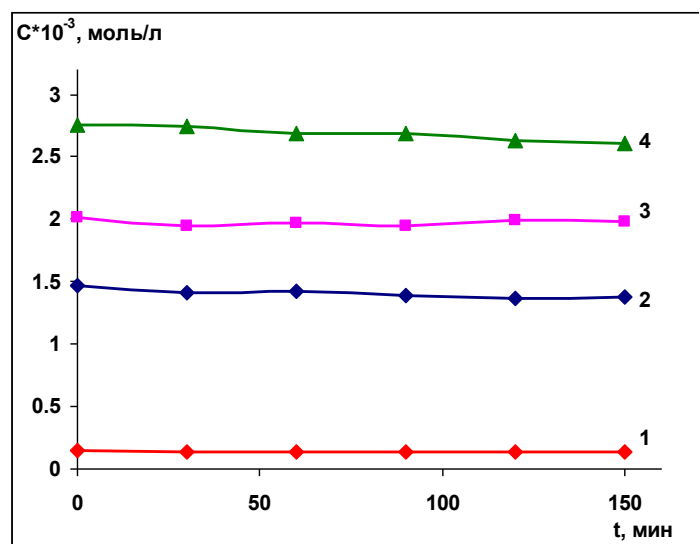


Рис. 87. Кинетические кривые термоустойчивости водорастворимых витаминов в водных растворах при температуре 45 °С: 1 – В<sub>12</sub>, 2 – В<sub>2</sub>, 3 – В<sub>6</sub>, 4 – В<sub>3</sub>.

Из полученных зависимостей (рис. 87) следует, что исследованные водорастворимые витамины группы В (В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub>, В<sub>12</sub>) устойчивы к нагреванию в водных растворах во всем исследованном температурном интервале.

#### 4.5.2. Термодинамические характеристики сорбции водорастворимых витаминов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза

Изучение физико-химических закономерностей сорбции водорастворимых витаминов группы В на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза проводили в температурном интервале 45-65 °С. На основании полученных данных построены зависимости  $\ln k = f(1000/T)$ . На рис. 88 приведены температурные зависимости логарифмов факторов удерживания водорастворимых витаминов, полученные на ПМДН, модифицированном ортофосфорной кислотой и при рН=2.7.

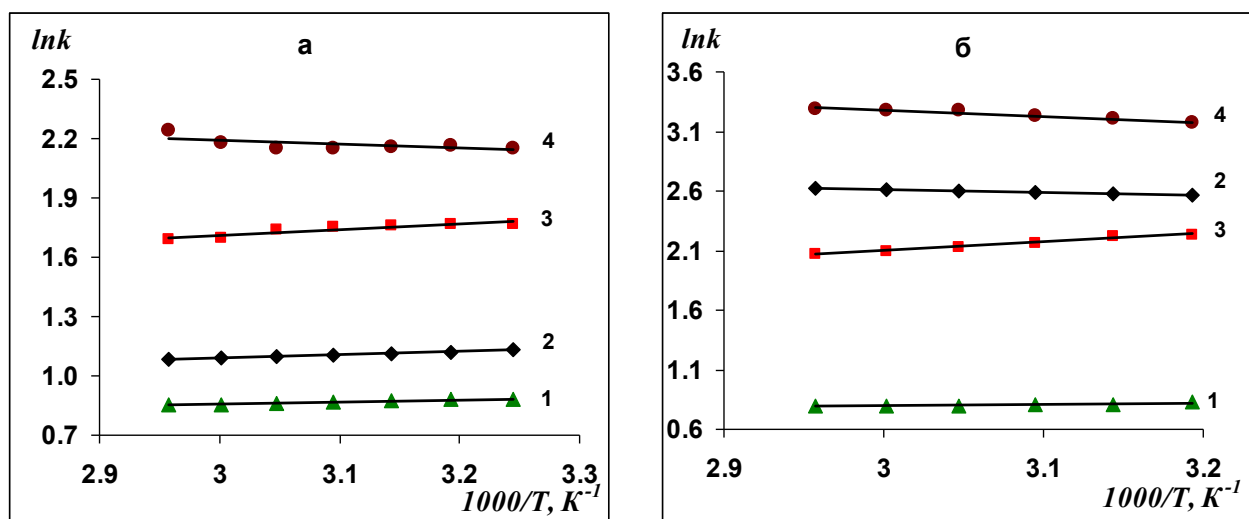


Рис. 88. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 (а) и 70:30 (б) для водорастворимых витаминов на ПМДН-2: 1 – В<sub>2</sub>, 2 – В<sub>12</sub>, 3–В<sub>3</sub>, 4 – В<sub>6</sub>.

На рис. 89 приведены аналогичные зависимости  $\ln k = f(1000/T)$  при модифицировании поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза основанием и переводе кислотных групп в катионную форму.

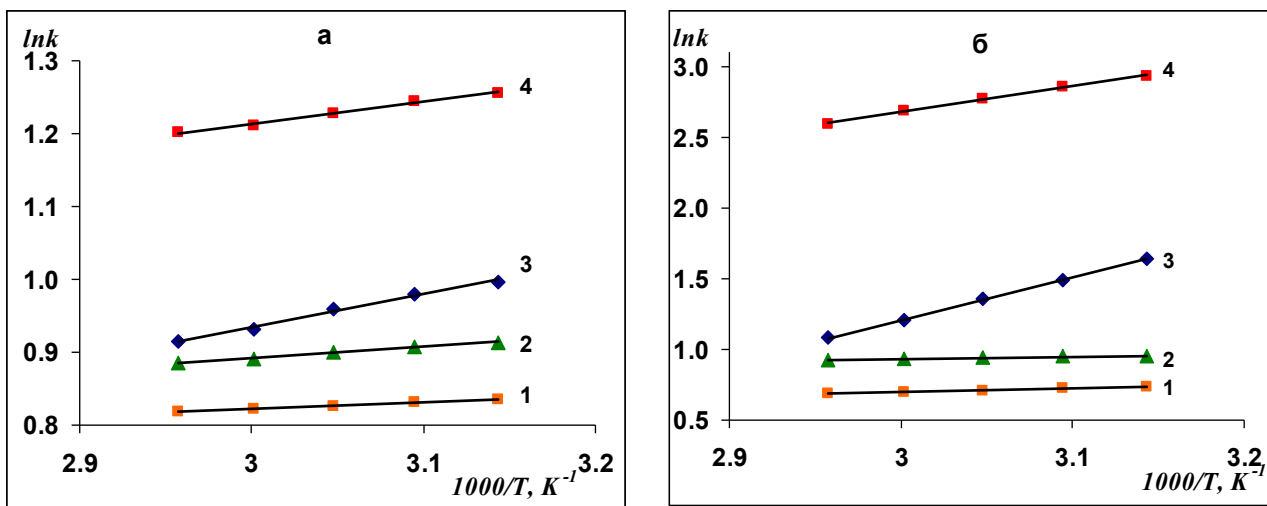


Рис. 89. Зависимость логарифма фактора удерживания  $\ln k$  от обратной температуры колонки  $1000/T$  при соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70 (а) и 70:30 (б) для водорастворимых витаминов на ПМДН-5: 1 –  $\text{B}_2$ , 2 –  $\text{B}_3$ , 3 –  $\text{B}_6$ , 4 –  $\text{B}_{12}$ .

Из анализа рис. 88-89 следует, что при модифицировании поверхности сорбента основанием (гидроксидом аммония) изменяется вид температурной зависимости для витамина  $\text{B}_6$  и наблюдается уменьшение удерживания данного витамина при увеличении температуры. В случае модифицирования поверхности ортофосфорной кислотой происходит изменение наклона зависимости для витамина  $\text{B}_{12}$  при увеличении содержания ацетонитрила в ПФ.

Используя зависимости  $\ln k-(1000/T)$  и уравнение (35) были рассчитаны изменения термодинамических параметров конкурентной сорбции водорастворимых витаминов группы В на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе, модифицированном кислотой (табл. 39) и основанием (табл. 40).

Приведенные в табл. 39-40 данные показывают, что энтальпийный и энтропийный факторы, рассчитанные из зависимостей  $\ln k-(1000/T)$ , изменяются симбатно. Как и в случае изучения влияния температуры на адсорбцию тестовых сорбатов установлено отсутствие постоянства в изменении  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при изменении состава подвижной фазы.

Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса имеют отрицательные значения ( $\Delta G < 0$ , табл. 39-40), что свидетельствует о самопроизвольности процесса.  $\Delta G$  монотонно убывает при уменьшении содержания ацетонитрила в ПФ для витамина  $\text{B}_2$  и увеличивается для витаминов  $\text{B}_3$ ,  $\text{B}_6$  и  $\text{B}_{12}$  при модифицировании поверхности ПМДН кислотой. Монотонное увеличение изменений энергии Гиббса при увеличении содержания воды в ПФ наблюдается для витаминов  $\text{B}_2$  и  $\text{B}_3$  на ПМДН-5 и уменьшение  $\Delta G$  для  $\text{B}_6$  и  $\text{B}_{12}$  при увеличении органического компонента в ПФ.

Таблица 39. Изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, модифицированного кислотой (ПМДН-2).

Сорбат	CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O, % об.	$\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Рибофлавин (B <sub>2</sub> )	30:70	0,8±0,07	16,6±0,15	5,7±0,11
	50:50	-0,02±0,001	18,1±0,07	5,4±0,09
	70:30	0,5±0,08	17,0±0,24	5,6±0,08
Никотинамид (B <sub>3</sub> )	30:70	3,5±0,09	15,4±0,07	8,1±0,15
	50:50	5,6±0,06	10,1±0,08	8,6±0,13
	70:30	6,6±0,07	9,3±0,05	9,4±0,11
Пиридоксин (B <sub>6</sub> )	30:70	-3,4±0,03	40,3±0,14	8,6±0,12
	50:50	-1,9±0,02	38,6±0,69	9,6±0,14
	70:30	-3,8±0,21	51±1,5	11,2±0,25
Цианокобаламин (B <sub>12</sub> )	30:70	0,6±0,01	2,1±0,41	6,4±0,08
	50:50	4,5 ±0,06	12,6±0,81	6,8±0,09
	70:30	15±1,0	33±1,5	9,8±0,11

Таблица 40. Изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза, модифицированного основанием (ПМДН-5).

Сорбат	CH <sub>3</sub> CN:H <sub>2</sub> O, % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Рибофлавин (B <sub>2</sub> )	30:70	0,7±0,07	6,9±0,15	1,3±0,03
	50:50	0,2±0,02	3,5±0,04	1,2±0,05
	70:30	2,4±0,08	11,9±0,18	1,1±0,05
Никотинамид (B <sub>3</sub> )	30:70	1,3±0,07	7,8±0,04	1,0±0,06
	50:50	1,2±0,02	6,6±0,04	0,8±0,03
	70:30	1,5±0,06	7,1±0,41	0,6±0,04
Пиридоксин (B <sub>6</sub> )	30:70	3,8±0,03	14,0±0,02	0,4±0,02
	50:50	6,3±0,07	18±2,2	1,9±0,07
	70:30	22±1,5	61±2,5	4,7±0,03
Цианокобаламин (B <sub>12</sub> )	30:70	1,0±0,01	7,4±0,41	1,2±0,05
	50:50	4,5 ±0,06	12,6±0,81	1,7±0,03
	70:30	15±1,0	41±1,5	2,6±0,05

Было установлено проявление компенсационного эффекта на ПМДН-5, который выражается линейной зависимостью между параметрами  $\Delta H$  и  $\Delta S$  и свидетельствует о сходстве физико-химических процессов для рассматриваемого ряда соединений (рис. 90). Температура компенсации составила 395 К, а изменение свободной энергии Гиббса при температуре компенсации 1,0 кДж/моль.



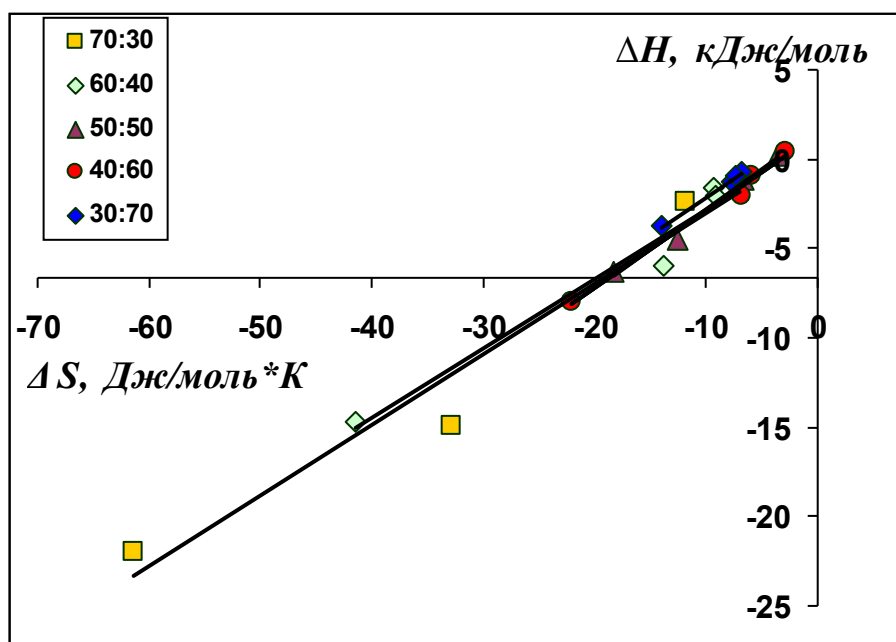


Рис. 90. Зависимость изменения энтальпии сорбции  $\Delta H$  и изменения энтропии сорбции  $\Delta S$  водорастворимых витаминов группы В на ПМДН-5 при различных соотношениях  $CH_3CN:H_2O$ .

Кроме того, были получены температурные зависимости при рН ПФ, близком к нейтральной среде. Рассчитанные изменения термодинамических параметров конкурентной сорбции веществ приведены в табл. 41. Изучить влияние температуры на удержание витамина В<sub>6</sub> при рН ПФ, близком к нейтральной среде, не удалось вследствие очень сильной адсорбции данного витамина при увеличении рН ( $t_R > 120$  мин).

Таблица 41. Изменения энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и энергии Гиббса  $\Delta G$  конкурентной сорбции исследуемых сорбатов на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (рН ПФ составляло 6).

Сорбат	$CH_3CN:H_2O$ , % об.	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/(моль·К)	$-\Delta G$ , кДж/моль
Рибофлавин (В <sub>2</sub> )	30:70	$0,8 \pm 0,07$	$16,1 \pm 0,15$	$5,6 \pm 0,11$
	50:50	$0,9 \pm 0,05$	$15,4 \pm 0,15$	$5,5 \pm 0,21$
	70:30	$1,4 \pm 0,25$	$13,9 \pm 0,78$	$5,5 \pm 0,09$
Никотинамид (В <sub>3</sub> )	30:70	$11,7 \pm 0,09$	$-7,0 \pm 0,07$	$9,6 \pm 0,15$
	50:50	$6,4 \pm 0,35$	$9,5 \pm 0,08$	$9,2 \pm 0,31$
	70:30	$4,3 \pm 0,09$	$17,7 \pm 0,73$	$9,6 \pm 0,07$
Цианокобаламин (В <sub>12</sub> )	30:70	$1,6 \pm 0,05$	$16,2 \pm 0,42$	$6,4 \pm 0,12$
	50:50	$1,7 \pm 0,08$	$17,8 \pm 0,42$	$7,0 \pm 0,14$
	70:30	$-3,2 \pm 0,51$	$44 \pm 1,5$	$10,0 \pm 0,15$

Из данных, приведенных в табл. 41 следует, что конкурентная сорбция сорбатов на поверхности сорбента из водно-ацетонитрильных растворов при рН=6 (ПФ готовили без

добавления буферного раствора) характеризуется большим тепловым эффектом, чем в случае обработки поверхности сорбента кислотой или основанием (табл. 39-40). При этом, максимальный тепловой эффект наблюдается при небольшом содержании ацетонитрила в ПФ. Вероятно, увеличение содержания органического компонента приводит к подавлению диссоциации кислотных групп поверхности и уменьшению взаимодействия основных групп молекул сорбатов с кислотными центрами сорбента.

#### **4.5.3. Разделение модельных смесей водорастворимых витаминов на ПМДН**

В предыдущих разделах было установлено, что использование ПФ с большим содержанием ацетонитрила приводит к возрастанию адсорбции водорастворимых витаминов и увеличению селективности их удерживания. Кроме того, увеличение рН ПФ способствует также возрастанию сорбционной селективности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. Увеличение температуры при рН=2.7 не приводит к значительному изменению в удерживании сорбатов, однако при приближении рН ПФ к нейтральной области способствует возрастанию теплоты адсорбции витаминов. На основании этих данных можно подобрать лучшие условия разделения водорастворимых витаминов на ПМДН. На рис. 91 приведены хроматограммы разделения смеси исследуемых водорастворимых витаминов при различных составах вода-ацетонитрил.

Из рис. 91 следует, что лучшее разделение смеси четырех исследуемых витаминов удается достигнуть при составе ПФ 70:30.

Представляет интерес рассмотрение влияния рН ПФ и температуры на адсорбцию и селективность разделения витаминов. Было установлено, что рН ПФ в наибольшей степени влияет на адсорбцию витаминов на ПМДН, а именно при увеличении рН ПФ наблюдается увеличение селективности разделения. На рис. 92 представлены хроматограммы разделения модельной смеси водорастворимых витаминов при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  50:50 и рН=2,7 и рН=3,5. Из рис. 92 следует, что увеличение рН приводит к возрастанию удерживания витаминов  $\text{B}_3$  и  $\text{B}_6$ , однако форма хроматографического пика витамина  $\text{B}_6$  значительно ухудшается, что может быть связано с возрастанием специфических взаимодействий сорбата с поверхностью сорбента. Это отразилось и на увеличении теплоты взаимодействия сорбатов с ПМДН при возрастании рН ПФ (см. раздел 4.5.2.).

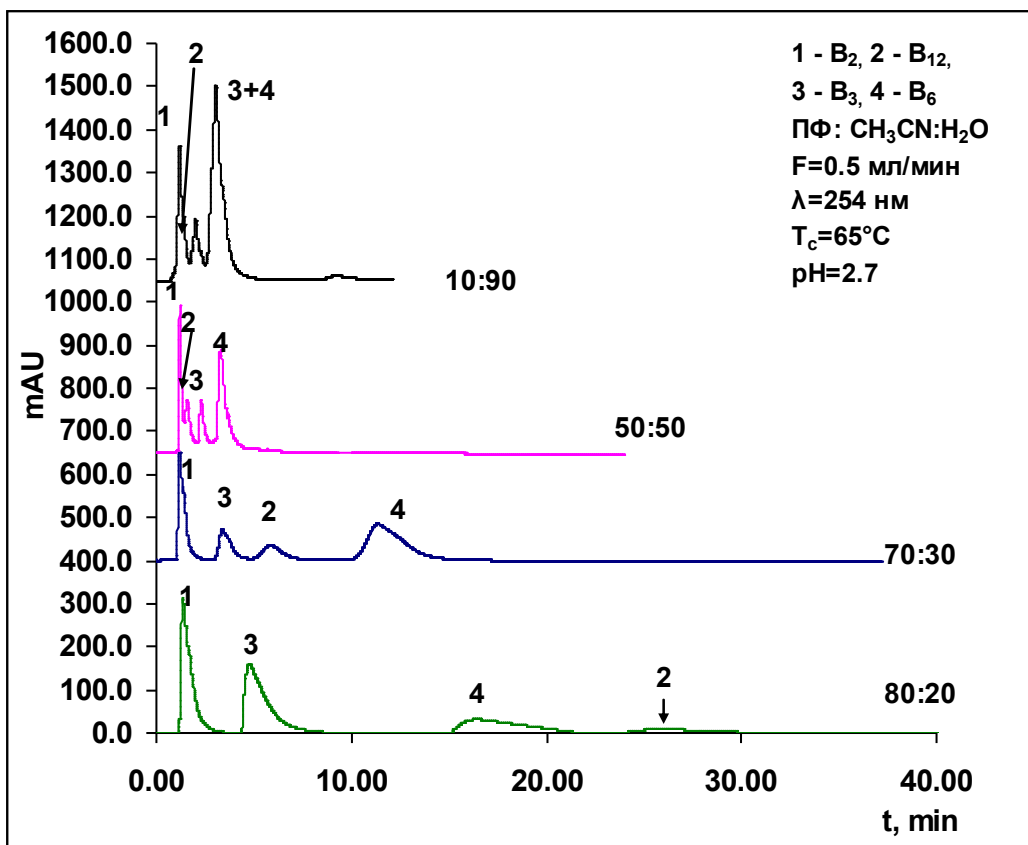


Рис. 91. Хроматограммы модельной смеси водорастворимых витаминов, полученные при различных составах вода-ацетонитрил.

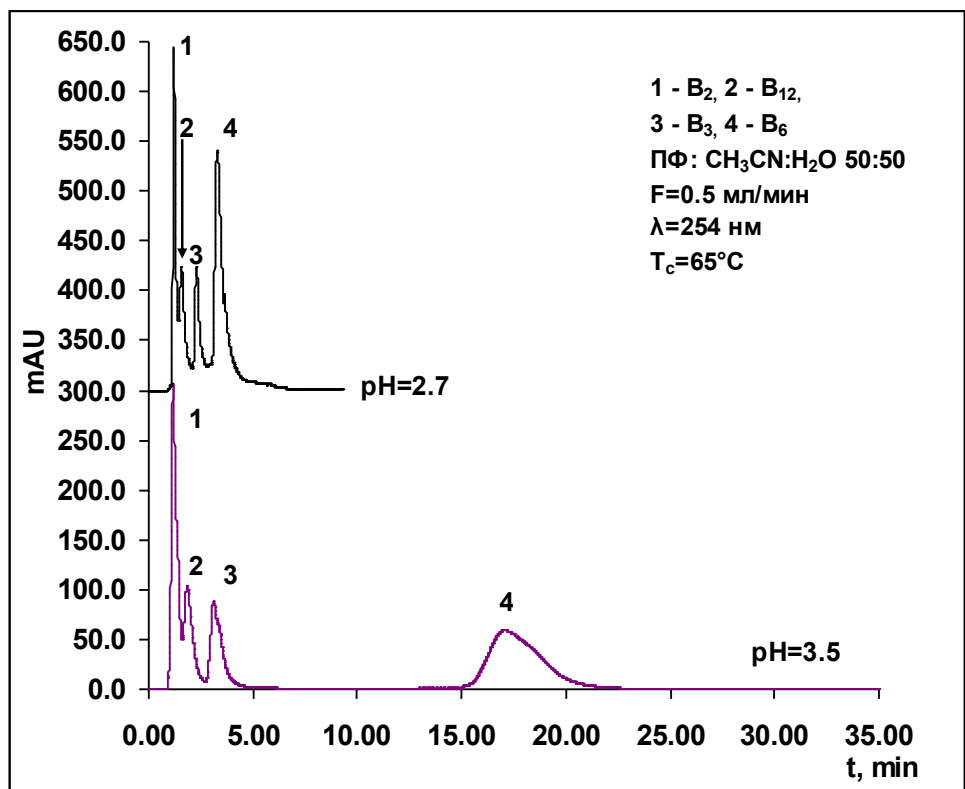


Рис. 92. Хроматограммы модельной смеси водорастворимых витаминов, полученные при различных pH ПФ.

На рис. 93 приведены хроматограммы, полученные при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 и  $\text{pH}=2.7$ . Данные хроматограммы были получены при температурах  $45^\circ\text{C}$  и  $65^\circ\text{C}$ .

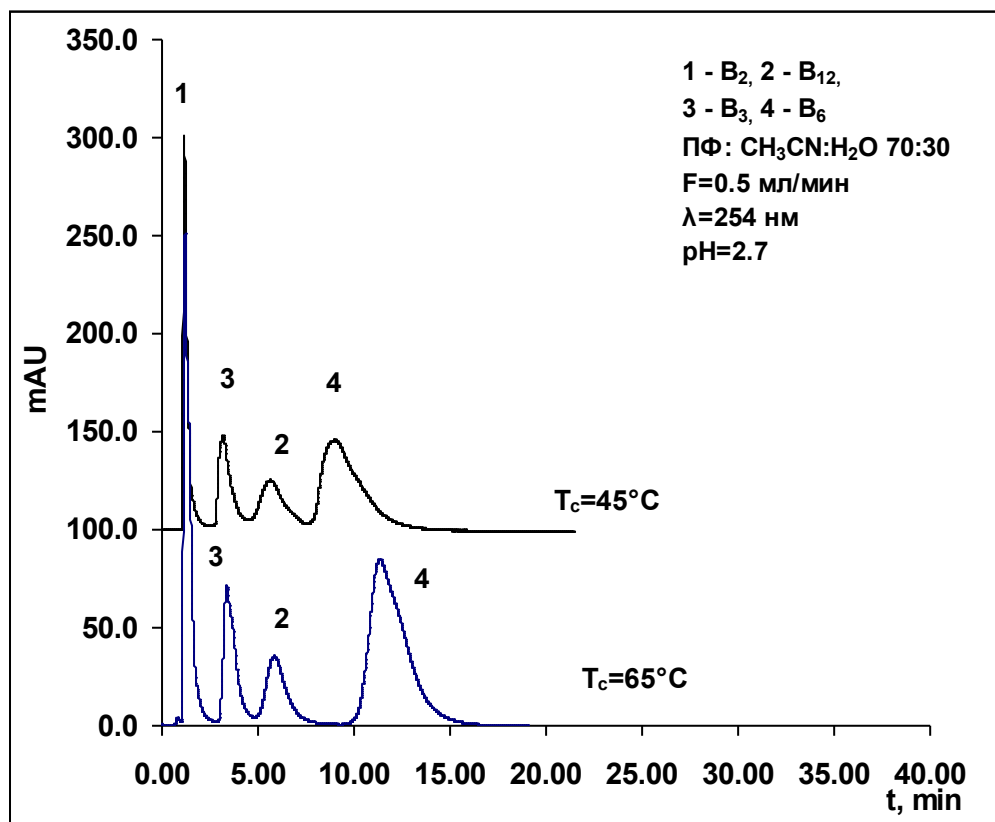


Рис. 93. Хроматограммы модельной смеси водорастворимых витаминов, полученные при различных температурах колонки.

Из рис. 93 следует, что увеличение температуры приводит к некоторому возрастанию адсорбции витамина В<sub>6</sub> за счет чего достигается увеличение селективности разделения. Следовательно, несмотря на небольшой тепловой эффект температура является важным параметром, позволяющим подобрать лучшие условия разделения смесей витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе.

Кроме того, было изучено влияние скорости потока на разделение модельной смеси четырех водорастворимых витаминов при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 и  $\text{pH}=2.7$ .

На рис. 94 представлены хроматограммы, полученные при трех скоростях потока: 0,5, 0,65 и 0,8 мл/мин.

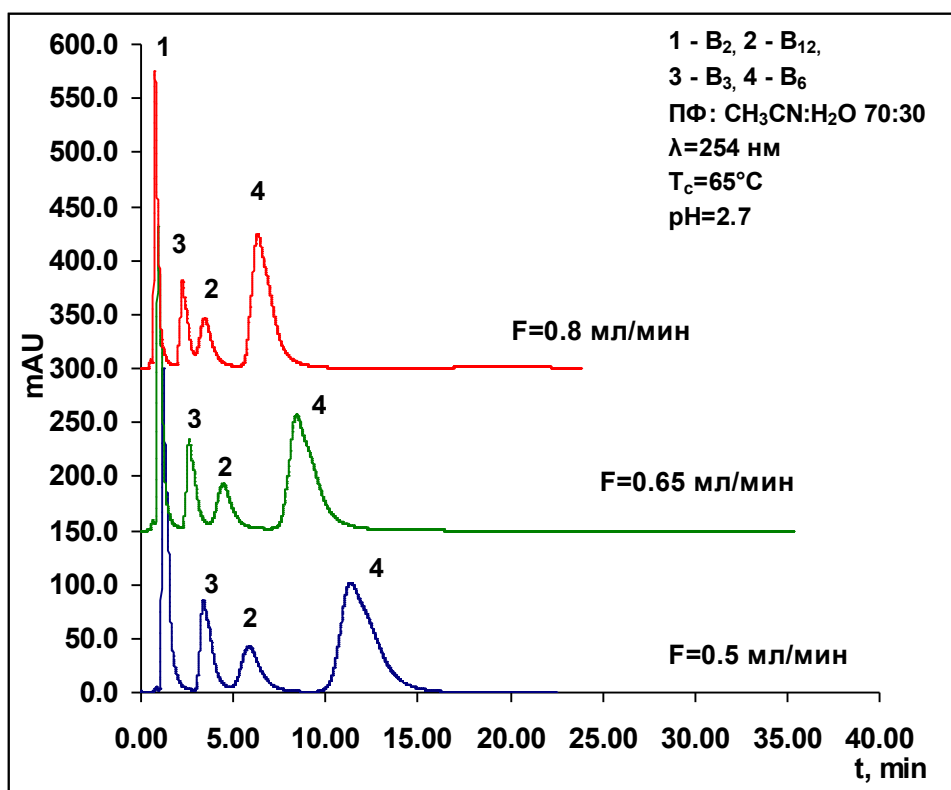


Рис. 94. Хроматограммы модельной смеси водорастворимых витаминов, полученные на колонке с ПМДН при различных объемных скоростях подвижной фазы.

Из полученных хроматограмм следует, что увеличение скорости подвижной фазы позволяет сократить время анализа без существенной потери эффективности колонки и селективности разделения.

\*\*\*

Таким образом, впервые были изучены физико-химические закономерности сорбции водорастворимых витаминов группы В на поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза. Детально изучены закономерности адсорбции тестовых сорбатов кислотного, основного и амфотерного характера на поверхности исследуемого сорбента и на основании полученных результатов предположены механизмы взаимодействия как тестовых сорбатов, так и органических молекул сложного строения (витаминов) на ПМДН. Изучено влияние модифицирования поверхности сорбента, состава ПФ, pH ПФ и температуры колонки на адсорбцию ионогенных веществ. 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. Изменение состава ПФ приводит к изменению вкладов специфических и неспецифических взаимодействий в адсорбцию молекул веществ. Впервые изучено влияние pH на адсорбцию

ионогенных сорбатов на поверхности ПМДН с использованием смесей вода-ацетонитрил в качестве ПФ. Обнаружены сигмовидные зависимости логарифмов факторов удерживания сорбатов с основными группами от рН ПФ. Показано, что адсорбция ионогенных сорбатов значительно зависит от рН. Изучено влияние температуры на адсорбцию молекул тестовых сорбатов и водорастворимых витаминов. Показано, что происходит увеличение значений изменений энтальпии и энтропии конкурентной сорбции веществ при увеличении рН ПФ. Впервые получены хроматограммы разделения смеси водорастворимых витаминов на колонке, заполненной ПМДН. Путем изменения физико-химических параметров сорбционной системы подобраны лучшие условия разделения модельной смеси витаминов.

## ГЛАВА 5. Твердофазная экстракция водо- и жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы

### 5.1. Твердофазная экстракция водорастворимых витаминов на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе, полистирольных сорбентах и оксидных носителях

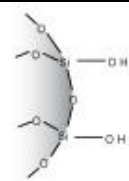
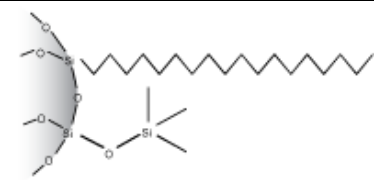
#### 5.1.1. Изучение адсорбции водорастворимых витаминов на сорбентах различной природы

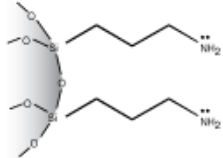
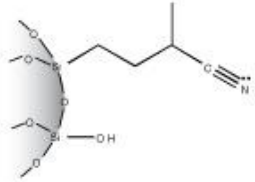
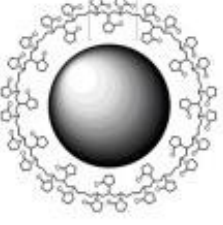
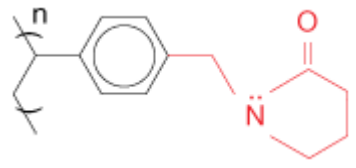
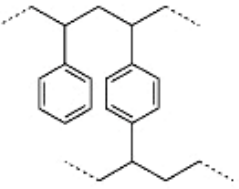
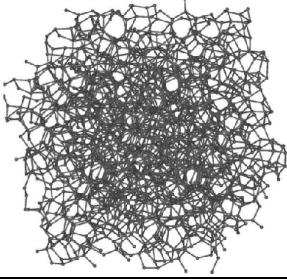
В предыдущей главе была продемонстрирована перспективность применения ПМДН в качестве адсорбента для разделения смесей водорастворимых витаминов. Однако еще одной актуальной проблемой остается сорбционная очистка и концентрирование витаминов. Решением данной проблемы может оказаться подбор нового селективного сорбента (например, ПМДН) либо оптимизирование процесса твердофазной экстракции путем влияния различных физико-химических параметров на сорбционную систему. Поэтому нами были изучены закономерности сорбции витаминов на поверхностях сорбентов различной природы [289, 290].

Для изучения адсорбции водорастворимых витаминов использовали сорбенты различной природы на основе силикагеля, сверхсшитого полистирола (табл. 42) и углеродные адсорбенты. Измерения адсорбции проводили в статическом и динамическом режимах.

Адсорбцию витаминов в динамических условиях измеряли по методике, описанной в разделе 3.2.6. (глава 2). По динамическим выходным кривым рассчитывали динамическую емкость ( $DE$ ) сорбента (площадь над динамической выходной кривой), моль/г по формуле (41).

Таблица 42. Характеристики сорбентов, использованных для твердофазной экстракции витаминов

Сорбент	Структура	Удельная поверхность ( $S_{уд}$ ), диаметр пор ( $d_{пор}$ )
Силохром 120		фракция 0,1-0,2 мм, $S_{уд}=120 \text{ м}^2/\text{г}$ , $d_{пор}=45 \text{ нм}$
Strata Traditional C18-E [291]		$S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{г}$ , $d_{пор}=70 \text{ \AA}$

Strata Traditional NH <sub>2</sub> /WAX [291]		$S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{пор}=70 \text{ \AA}$
Strata Traditional CN [291]		$S_{уд}=500 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{пор}=70 \text{ \AA}$
SiO <sub>2</sub> -PVP-4 [292]		$S_{уд}=140 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{пор}=211 \text{ \AA}$
Strata-X [291]		$S_{уд}=800 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{пор}=85 \text{ \AA}$
MN-202 [293]		$S_{уд}=800-1000 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{микропор}=15 \text{ \AA}$ $d_{мезо \text{ и макропор}}=600-900 \text{ \AA}$
MN-270 [293]		$S_{уд}=1300-1500 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{пор}=15 \text{ \AA}$
Purosep-200 [293]		$S_{уд}=800-1000 \text{ м}^2/\text{Г}$ , $d_{микропор}=15 \text{ \AA}$ $d_{мезо \text{ и макропор}}=850-950 \text{ \AA}$
БАУ-II		$S_{уд}=800 \text{ м}^2/\text{Г}$
ПМДН		$S_{уд}=258 \text{ м}^2/\text{Г}$ $d_{пор}=3,9 \text{ нм}$

На рис. 95 представлены динамические выходные кривые, полученные при концентрировании рибофлавина (В<sub>2</sub>) из модельного раствора с содержанием основного компонента  $C_0 \sim 10^{-2}$  моль/л. Измерение адсорбции водорастворимых витаминов в динамических условиях проводили на сорбентах Силохром 120, SiO<sub>2</sub>-PVP-4, сверхсшитом



полистироле Strata-X, Purosep-200, MN-270 и MN-202 и углеродных сорбентах БАУ-II и ПМДН. Остальные сорбенты (Strata Traditional C18-E, Strata Traditional NH2/WAX, Strata Traditional CN, см. табл. 42) характеризуются малой емкостью по отношению к витаминам группы В (степень извлечения  $\alpha \leq 20\%$ ).

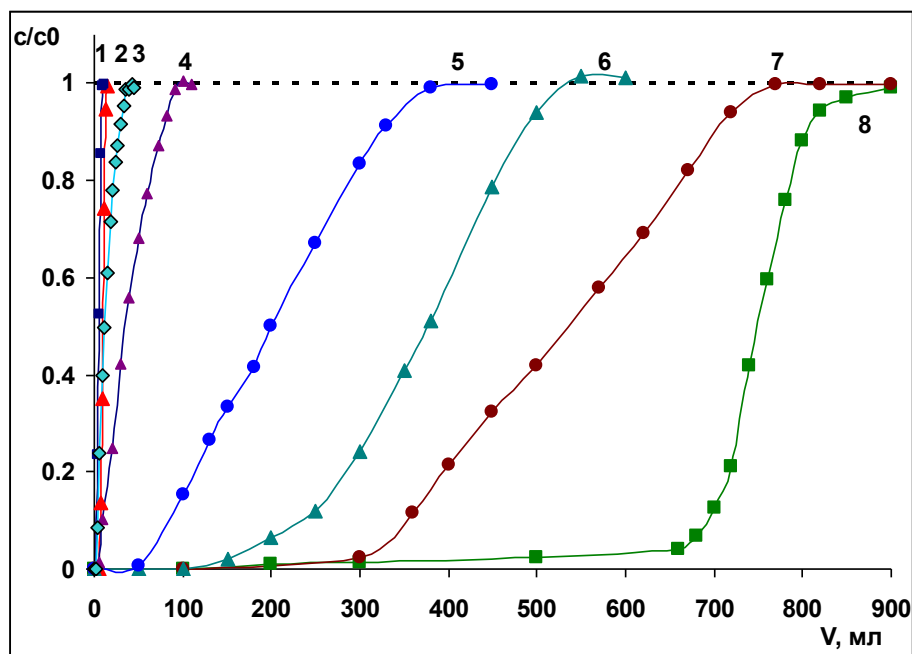


Рис. 95. Выходные динамические кривые рибофлавина ( $B_2$ ) на сорбентах различной природы: 1 –  $SiO_2$ -PVP-4, 2 – Силохром 120, 3 – ПМДН, 4 – MN-202, 5 – БАУ-II, 6 – Purosep-200, 7 – MN-270, 8 – Strata-X; скорость потока 1,5 мл/мин.

Из рис. 95 следует, что порядок выхода динамических кривых соответствует увеличению сорбции витамина на поверхности сорбента в следующем ряду:  $SiO_2$ -PVP-4 < Силохром 120 < ПМДН < MN-202 < БАУ-II < Purosep-200 < MN-270 < Strata-X. Молекулы рибофлавина слабо взаимодействуют с поверхностью силикагеля вследствие сильных взаимодействий молекул сорбата с молекулами растворителя [274]. Адсорбция витамина на углеродных сорбентах выше, чем на сорбентах на основе силикагеля. Это может быть связано с большей удельной поверхностью ПМДН и БАУ-II. К особенностям механизма сорбции на сверхсшитом полистироле можно отнести заметный дополнительный вклад в удерживание  $\pi$ -взаимодействий, в наибольшей степени проявляющийся для сорбатов с электронодефицитными или электроноизбыточными плоскими ароматическими фрагментами, кратными связями, вакантными d-орбиталями или неподеленными парами электронов [294]. Вероятно, увеличение удерживания водорастворимых витаминов на полистирольном сорбенте по сравнению с полярным силикагелем происходит за счет способности полистирольной сетки удерживать соединения, включающие ненасыщенные, в особенности, сопряженные системы. Наблюдаемое увеличение удерживания рибофлавина из

модельного раствора на полистирольном сорбенте MN-270 по сравнению с Purosep-200 и MN-202 может быть связано с более развитой поверхностью данного сорбента. Наличие пирролидоновых фрагментов на поверхности сорбента Strata-X способствует росту адсорбции витамина В<sub>2</sub>, вероятно, за счет дополнительных специфических взаимодействий с полярными группами на поверхности сорбента.

На рис. 96-98 представлены динамические выходные кривые, полученные при концентрировании витаминов В<sub>3</sub>, В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub> из модельных растворов.

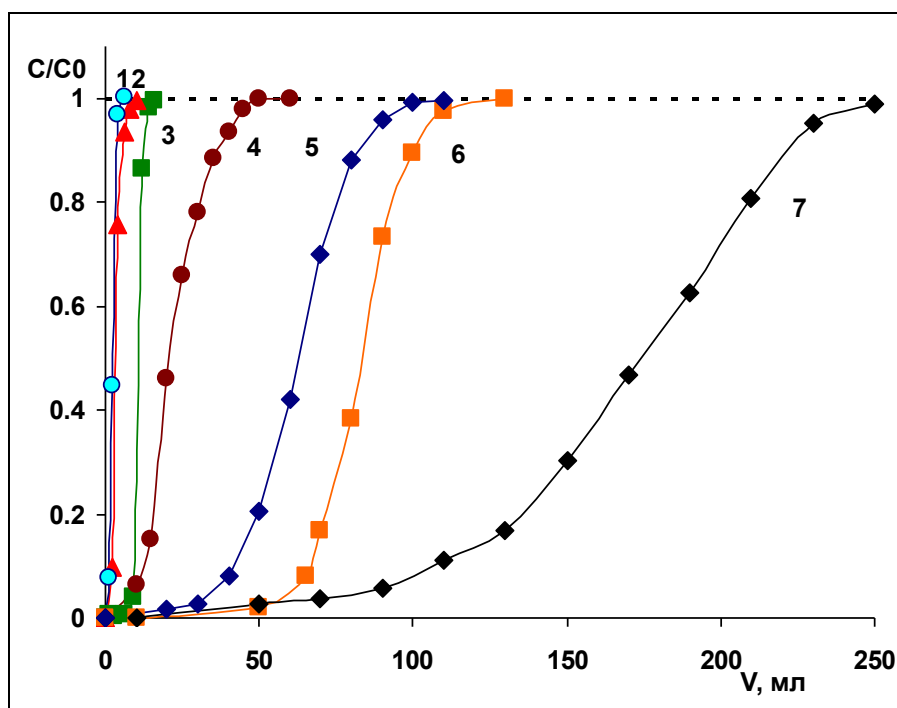


Рис. 96. Выходные динамические кривые никотинамида (В<sub>3</sub>) на сорбентах различной природы: 1 – Силохром 120, 2 – SiO<sub>2</sub>-PVP-4, 3 – Strata-X, 4 – MN-270, 5 – БАУ-II, 6 – Purosep-200, 7 – MN-202; скорость потока 1,5 мл/мин.

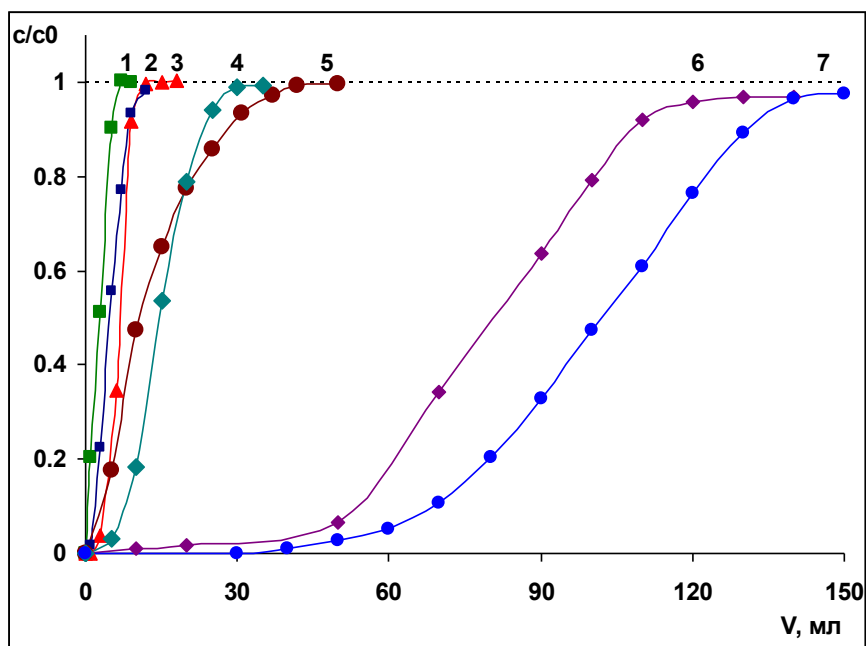


Рис. 97. Выходные динамические кривые пиридоксина гидрохлорида ( $B_6$ ) на сорбентах различной природы: 1 – Strata-X, 2 –  $SiO_2$ -PVP-4, 3 – Силохром 120, 4 – Purosep-200, 5 – MN-270, 6 – MN-202, 7 – БАУ-II; скорость потока 1,5 мл/мин.

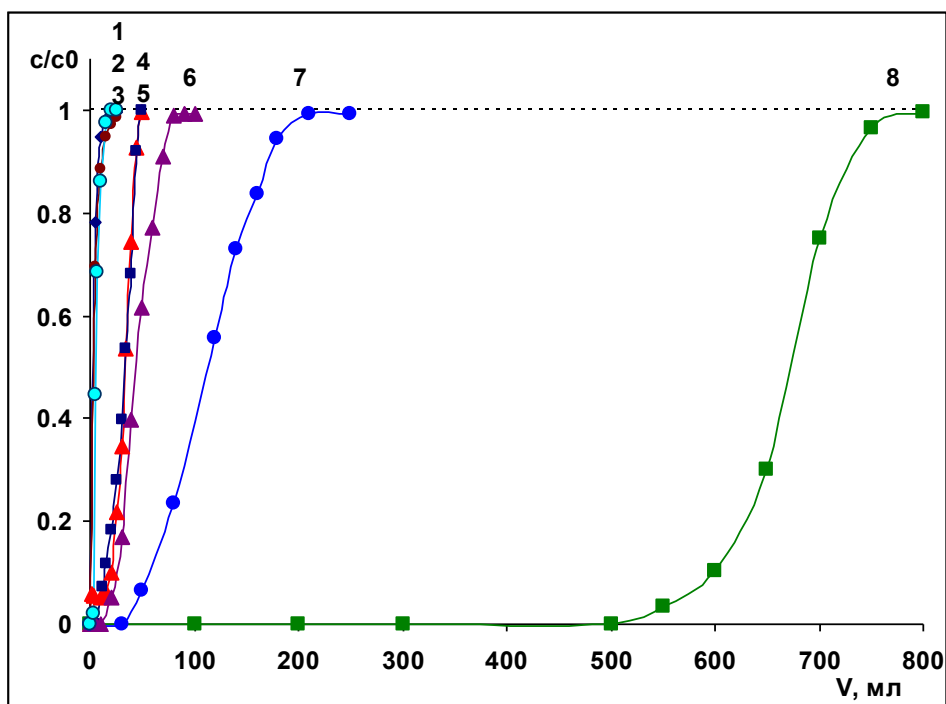


Рис. 98. Выходные динамические кривые цианокобаламина ( $B_{12}$ ) на сорбентах различной природы: 1 – MN-202, 2 – MN-270, 3 – ПМДН, 4 – Силохром 120, 5 –  $SiO_2$ -PVP-4, 6 – Purosep-200, 7 – БАУ-II, 8 – Strata-X; скорость потока 1,5 мл/мин.

По выходным динамическим кривым водорастворимых витаминов были оценены объемы  $V_R$  и по формуле (41) определена динамическая емкость сорбентов по отношению к каждому сорбату (табл. 43).

Таблица 43. Динамическая емкость сорбентов различной природы по отношению к водорастворимым витаминам группы В ( $C_0$  – концентрация витамина в исходном растворе, моль/л;  $V_R$  – объем, при котором  $C_i/C_0=0,5$ , мл;  $DE$  – динамическая емкость сорбента, моль/г)

Витамин	Сорбент	$C_0$ , моль/л	$V_R$ , мл ( $C_i/C_0=0,5$ )	$DE \cdot 10^{-6}$ , моль/г
Рибофлавин ( $B_2$ )	SiO <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-4}$	7,8	4,4
	SiO <sub>2</sub> -PVP-4		4,9	2,7
	Strata-X		750	420
	Purosep-200		380	213
	MN-202		35	20
	MN-270		541	303
	ПМДН		12	6,7
	БАУ-II		200	112
Никотинамид ( $B_3$ , PP)	SiO <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,2	1,2
	SiO <sub>2</sub> -PVP-4		3,2	1,8
	Strata-X		11	5,9
	Purosep-200		83	46
	MN-202		104	57
	MN-270		21	12
	ПМДН		1	0,6
	БАУ-II		65	36
Пиридоксина гидрохлорид ( $B_6$ )	SiO <sub>2</sub>	$1,4 \cdot 10^{-4}$	6,8	4,8
	SiO <sub>2</sub> -PVP-4		4,6	3,2
	Strata-X		2,9	2
	Purosep-200		15	11
	MN-202		81	57
	MN-270		11	7,6
	ПМДН		1	0,7
	БАУ-II		105	74
Цианокобаламин ( $B_{12}$ )	SiO <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-4}$	34	34
	SiO <sub>2</sub> -PVP-4		34	34
	Strata-X		672	672
	Purosep-200		45	45
	MN-202		3,2	3,2
	MN-270		3,6	3,6
	ПМДН		6	6
	БАУ-II		115	115

Из табл. 43 следует, что порядок выхода сорбатов на различных сорбентах отличается. Однако, основной тенденцией является увеличение сорбции витаминов при переходе от сорбентов на основе силикагеля к углеродным и полистирольным.

Молекулы витаминов  $B_2$ ,  $B_3$  и  $B_6$  слабо взаимодействуют с поверхностью силикагеля вследствие сильных взаимодействий их молекул с молекулами растворителя [274]. Наряду с этим, полярные молекулы витамина цианокобаламина ( $B_{12}$ ) сильнее, чем остальные витамины взаимодействуют с гидроксильными группами силикагеля, образуя водородные связи. Это может быть связано с большим размером пор силикагеля (табл. 34), вследствие чего крупные молекулы цианокобаламина могут проникать в поры и взаимодействовать с

активными центрами поверхности. Молекулы витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> слабо взаимодействуют с пирролидоновой группой на поверхности сорбента Strata-X и уменьшение удерживания этих витаминов связано с возникновением стерических трудностей при адсорбции их из растворов. В случае же витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub> возникает сильное межмолекулярное взаимодействие с пирролидоновым фрагментом, что приводит к резкому увеличению объемов удерживания данных сорбатов. В то же время, наличие пирролидоновых фрагментов на поверхности модифицированного поливинилпирролидоном силикагеле не приводит к увеличению адсорбции витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub> на SiO<sub>2</sub>-PVP-4, что, вероятно, связано с влиянием природы матрицы сорбента. Сорбция витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub> на сорбентах на основе силикагеля происходит за счет образования водородных связей между активными функциональными группами витаминов и гидроксильными группами силикагеля. В случае витамина В<sub>2</sub> происходит уменьшение сорбции на сорбенте SiO<sub>2</sub>-PVP-4 из-за стерических затруднений, создаваемых пирролидоновыми группами на поверхности сорбента и уменьшением числа образования водородных связей между молекулами сорбата и сорбента. Более сильное удерживание витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub> на полистирольном сорбенте Strata-X по сравнению с SiO<sub>2</sub>-PVP-4 обусловлено возникновением сильных гидрофобных взаимодействий между большим числом ненасыщенных фрагментов в структуре витаминов и на поверхности сорбента. Из данных табл. 43 видно, что для исследуемых водорастворимых витаминов группы В, в целом, наблюдается увеличение адсорбции на полистирольных сорбентах. При этом для витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub> получены наибольшие значения  $V_R$  на сверхсшитом полистироле, что обусловлено наличием большого числа ненасыщенных сопряженных систем в структуре молекул витаминов. Молекулы В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> содержат в своем составе по одному циклу с двойными связями, что приводит к уменьшению гидрофобных взаимодействий и снижению сорбции данных витаминов на полистирольных сорбентах по сравнению с В<sub>2</sub> и В<sub>12</sub>. Кроме того, в структуре витамина В<sub>6</sub> в отличие от В<sub>3</sub>, в структуре которого имеется амидная группа, содержатся три гидроксильные группы, что приводит к увеличению сорбции молекул В<sub>6</sub> на полярных сорбентах SiO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>-PVP-4 по сравнению с В<sub>3</sub>. В то же время, наличие в структуре трех гидроксильных групп приводит к тому, что молекулам витамина В<sub>6</sub> труднее подойти к поверхности гидрофобного сверхсшитого полистирола, что объясняет уменьшение объемов удерживания витамина В<sub>6</sub> на полистирольных сорбентах по сравнению с витамином В<sub>3</sub>. Необходимо отметить, что структура сверхсшитого полистирола представляет собой жесткую ажурную пространственную полимерную сетку, обладающую высокой конформационной подвижностью [294]. Основным структурным элементом сетки является неплоский пространственный цикл, состоящий из сшивающих мостиков и участков цепи между ними.

Размер цикла определяется степенью сшивки, распределение которой по объему сетки является статистическим. Весь объем полимера является доступным для молекул растворителя или сорбата, таким образом, ячейки полимерной сетки можно считать «порами» с наиболее распространенным диаметром от 2 до 4 нм. Благодаря такой структуре можно наблюдать влияние размерных эффектов на удерживание различных сорбатов сверхсшитым полистиролом. Так, молекула витамина В<sub>12</sub>, имеющая большой объем ( $V=1202 \text{ \AA}^3$ ), слабо удерживается на поверхности полистирольных сорбентов MN-202 и MN-270, что можно объяснить невозможностью проникновения громоздких молекул цианокобаламина в поры небольшого диаметра. Сорбент Purosep-200 имеет поры размером 850-950  $\text{ \AA}$ , в которые могут входить молекулы В<sub>12</sub>, что и приводит к увеличению объема удерживания. Молекулы водорастворимых витаминов В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> имеют близкие значения объемов (108 и 154  $\text{ \AA}^3$ ), что и отражается на одинаковом порядке увеличения удерживания данных сорбатов в ряду MN-270 < Purosep-200 < MN-202. Микропористый сорбент MN-270 несмотря на большую удельную поверхность слабее удерживает витамины В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub>, чем сорбенты с мезо- и макропорами. Видимо, сорбент MN-202 имеет поры наиболее подходящего размера, сопоставимые с объемом молекул В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub>. Молекула рибофлавина В<sub>2</sub> в ~2 раза больше молекул В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> по объему (321  $\text{ \AA}^3$ ) и в данном случае адсорбция витамина возрастает в ряду MN-202 < Purosep-200 < MN-270, т.е. в порядке увеличения среднего диаметра пор сорбента. Наличие в молекуле витамина В<sub>2</sub> циклической изоаллоксазиновой системы с большим количеством двойных связей объясняет увеличение удерживаемого объема данного сорбата на поверхности сорбента с наибольшей удельной поверхностью за счет увеличения гидрофобных взаимодействий.

Среди углеродных адсорбентов возрастание адсорбции водорастворимых витаминов (табл. 35) происходит в ряду ПМДН < БАУ-II, т.е. в порядке увеличения удельной поверхности сорбента (табл. 34). Из водных растворов сорбция водорастворимых витаминов на поверхности БАУ-II и ПМДН возрастает в ряду В<sub>3</sub> < В<sub>6</sub> < В<sub>12</sub> < В<sub>2</sub>. В Главе 4 данной работы было установлено, что удерживание сорбатов на ПМДН возрастает при использовании водно-органических подвижных фаз с преобладанием органического модификатора (ацетонитрила). На рис. 99 представлены динамические кривые для витамина цианокобаламин (В<sub>12</sub>), полученные на твердофазном патроне с ПМДН. Витамин адсорбировали из водного раствора (кривая 1) и водно-органических растворов (кривые 2, 3 и 4).

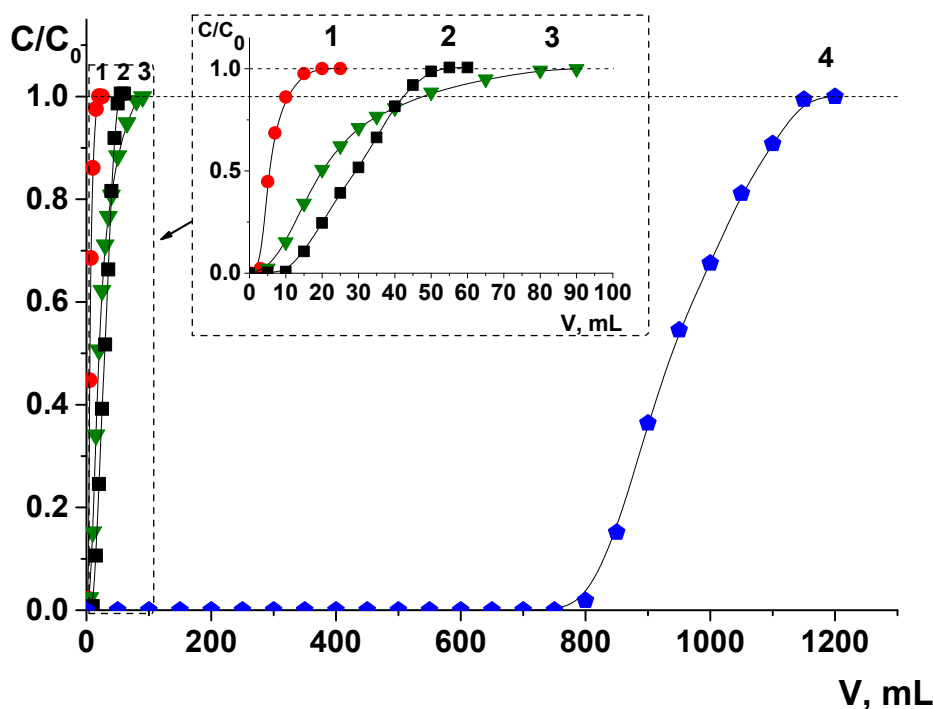


Рис. 99. Выходные динамические кривые концентрирования витамина В<sub>12</sub> на патронах с ПМДН. Витамин адсорбировали из растворов: 1 – Н<sub>2</sub>О, 2 – *i*-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>ОН:Н<sub>2</sub>О 90:10, 3 – С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН:Н<sub>2</sub>О 90:10, 4 – СН<sub>3</sub>СN:Н<sub>2</sub>О 90:10.

Из рис. 99 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:  $C_2H_5OH < i-C_3H_7OH < CH_3CN$ . При добавлении этанола в раствор происходит возрастание конкурентной сорбции молекул 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 сорбента и, как следствие, увеличению коэффициента концентрирования сорбата.

При этом использование в качестве органического компонента ацетонитрила в ПФ при адсорбции витамина В<sub>12</sub> из раствора на полистирольных сорбентах приводит к уменьшению адсорбции сорбата (рис. 100). Это является закономерным, так как адсорбция витамина на полистирольных сорбентах происходит, в основном, за счет неспецифических и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий и добавление гидрофобного органического компонента приводит к возрастанию конкурентной сорбции молекул растворителя и сорбатов на поверхности полистирольного сорбента.

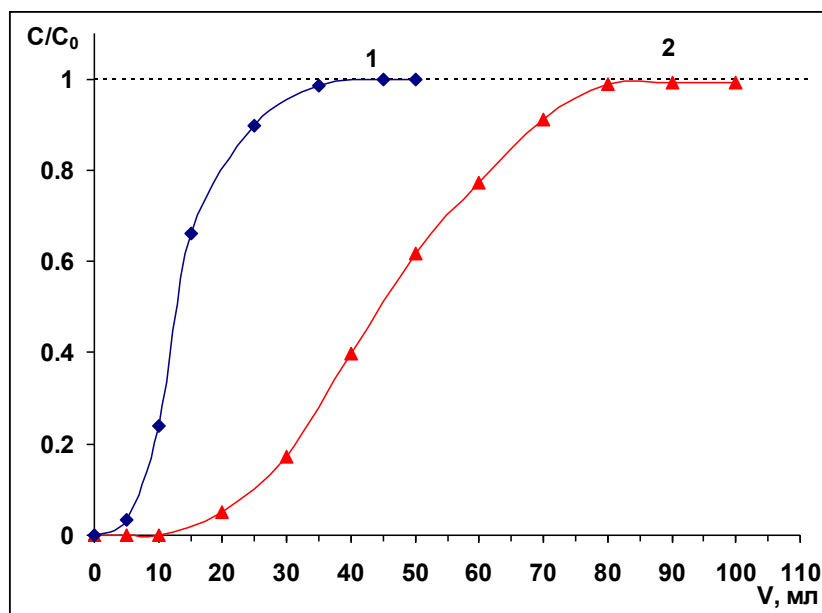


Рис. 100. Выходные динамические кривые концентрирования витамина В<sub>12</sub> на картридже с Purosep-200. Витамин адсорбировали из растворов: 1 – CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 90:10, 2 – H<sub>2</sub>O.

Однако, было установлено, что при добавлении ацетонитрила в раствор происходит заметное возрастание адсорбции только витаминов В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub> на ПМДН (объем  $V_R$  достигает 10 и 950 мл, соответственно). Следовательно, ПМДН является подходящим сорбентом для концентрирования не всех исследуемых водорастворимых витаминов, а только В<sub>2</sub>, В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub>.

### 5.1.2. Зависимость адсорбции водорастворимых витаминов от высоты слоя сорбента

На рис. 101 представлены выходные динамические кривые никотинамида, полученные на сверхсшитом полистирольном сорбенте MN-202 с использованием картриджей различного внутреннего диаметра (4.0, 5,2 и 8.2 мм). Масса сухого сорбента  $m_{сорб} = 0,2$  г. Высота слоя сорбента  $h$  при этом составила: 5 мм ( $d=8,2$  мм), 14,5 мм ( $d=5,2$  мм) и 21,5 мм ( $d=4,0$  мм).



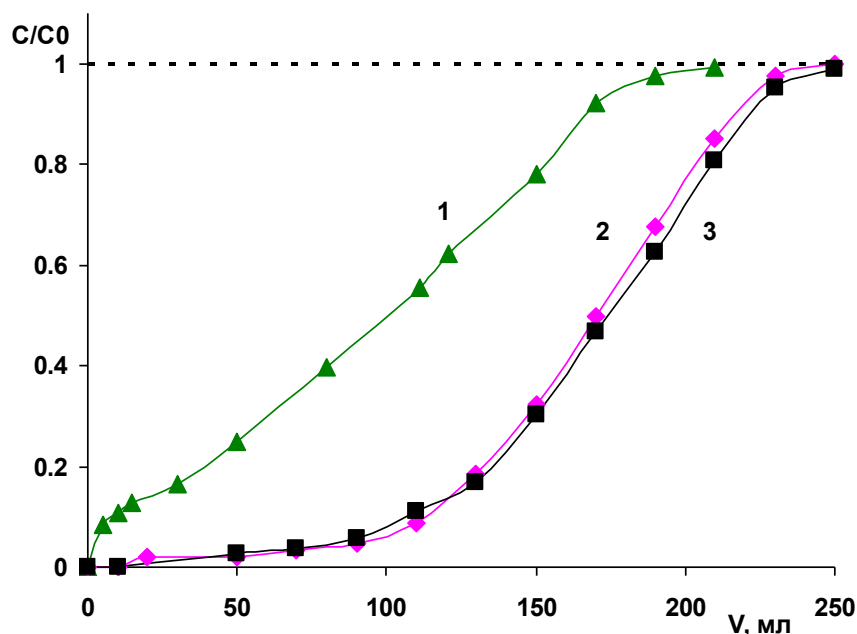


Рис. 101. Выходные динамические кривые никотинамида ( $B_3$ ) на сверхситом полистироле MN-202 (0,2 г) при различной высоте слоя сорбента  $h$ : 1 – 5 мм, 2 – 14,5 мм, 3 – 21,5 мм; скорость потока 1,5 мл/мин.

Из рис. 101 следует, что использование картриджей с наименьшим диаметром, приводит к увеличению числа теоретических тарелок и эффективности патрона, что, в свою очередь, позволяет получать более узкий и симметричный пик.

### 5.1.3. Изучение десорбции водорастворимых витаминов группы В

При изучении адсорбции водорастворимых витаминов на поверхности сорбентов различной природы было установлено, что наиболее подходящими сорбентами для концентрирования витаминов являются углеродные сорбенты и полистирольные. Однако, вследствие значительного удерживания водорастворимых витаминов на полистирольных сорбентах, возникают затруднения при подборе оптимального растворителя для осуществления полной десорбции при концентрировании витамина на сорбенте. Было показано, что использование водно-органических растворов с преобладанием органического компонента способствует уменьшению адсорбции витаминов на гидрофобных сорбентах (рис. 100). Поэтому в качестве растворителей для десорбции витаминов с полистирольных и углеродных сорбентов использовали водно-органические растворы. Так в табл. 44 приведены результаты десорбции витаминов с поверхности MN-202 при использовании в качестве элюирующего растворителя смесей  $C_2H_5OH:H_2O$  (1 мл). Из данных, представленных в табл. 44 видно, что при увеличении содержания этанола в растворе, увеличиваются степени десорбции водорастворимых витаминов.

Таблица 44. Степень десорбции (%) водорастворимых витаминов группы В с сорбента MN-202 (200 мг) в зависимости от соотношения  $C_2H_5OH:H_2O$  в растворе.

Витамин	Соотношение $C_2H_5OH:H_2O$ % об.		
	70:30	80:20	90:10
$B_2$	54	75	95
$B_3$	58	81	75
$B_6$	34	49	100
$B_{12}$	36	64	87

Было изучено влияние природы органического компонента элюирующего растворителя на десорбцию водорастворимых витаминов с поверхности сорбентов различной природы. На рис. 102-103 приведены зависимости коэффициента концентрирования  $K$  от объема водно-органического раствора, использованного для десорбции. В качестве органического компонента использовали этанол и ацетонитрил.

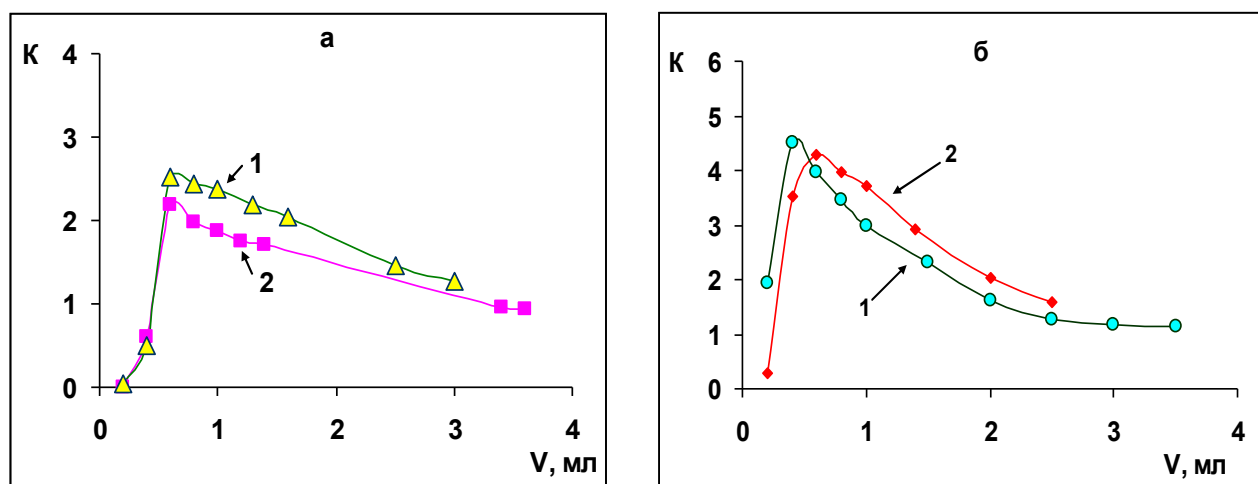


Рис. 102. Зависимость коэффициента концентрирования  $K$  витаминов  $B_2$  (а) и  $B_6$  (б) на сорбенте MN-270 (200 мг) от объема растворителя, использованного для десорбции: 1 –  $CH_3CN:H_2O$  90:10 (pH=2.7), 2 –  $C_2H_5OH:H_2O$  90:10 (pH=2.7).

Из рис. 102 следует, что природа растворителя не оказывает значительного влияния на значение максимального коэффициента концентрирования витаминов  $B_2$  и  $B_6$ . Тогда как в случае витаминов  $B_3$  и  $B_{12}$  (рис. 103) при использовании определенного растворителя коэффициент концентрирования может возрастать в 1.5-2 раза. Это связано с различной растворимостью витаминов в этаноле и ацетонитриле.

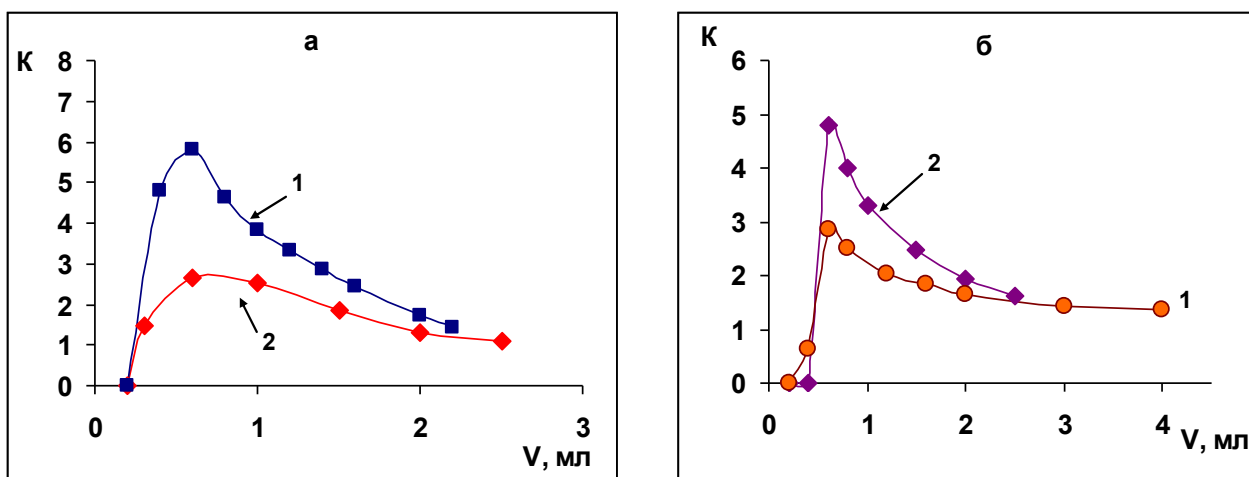


Рис. 103. Зависимость коэффициента концентрирования витаминов В<sub>3</sub> (а) на сорбенте MN-270 (200 мг) и В<sub>12</sub> (б) на сорбенте Purosep-200 (200 мг) от объема растворителя, использованного для десорбции: 1 – CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 90:10 (pH=2.7), 2 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O 90:10 (pH=2.7).

Однако, при десорбции витамина В<sub>12</sub> с пористого микродисперсного детонационного наноалмаза использование этанола в качестве органического компонента элюирующего растворителя приводит к значительному увеличению объема водно-органического раствора (больше 6 мл), необходимого для полной десорбции витамина с поверхности сорбента. Поэтому при десорбции его с ПМДН использовали раствор CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (30:70, pH=2.7), когда наблюдался минимум удерживания на кривой зависимости фактора удерживания витамина от состава ПФ.

На рис. 104 приведены кривые десорбции водорастворимого витамина В<sub>12</sub> с поверхности ПМДН, БАУ-II, Strata-X, SiO<sub>2</sub> и Purosep-200. Десорбцию витамина осуществляли раствором CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (30:70, pH=2.7). Витамин адсорбировали из 5 мл водного раствора с концентрацией  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

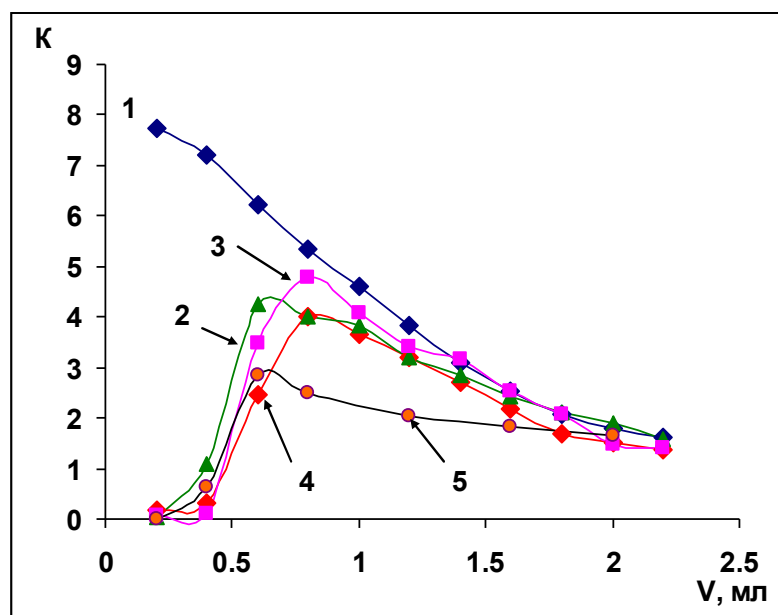


Рис. 104. Зависимость коэффициента концентрирования цианокобаламина от объема  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  (30:70,  $\text{pH}=2.7$ ), использованного для десорбции витамина с поверхностей сорбентов различной природы (200 мг): 1 – ПМДН, 2 – БАУ-П, 3 – Strata-X, 4 –  $\text{SiO}_2$ , 5 – Purosep-200.

Из рис. 104 следует, что максимальный коэффициент концентрирования удается достигнуть при десорбции витамина с ПМДН и оптимальный объем для десорбции составляет 0,5-0,6 мл. Для десорбции витамина с других сорбентов необходимо использовать большее количество элюирующего растворителя, что приводит к разбавлению пробы и уменьшению коэффициента концентрирования сорбата.

При изучении адсорбции витаминов на ПМДН с использованием выходных динамических кривых было установлено, что ПМДН может являться подходящим сорбентом для сорбционного концентрирования витаминов  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_6$  и  $\text{B}_{12}$ . На рис. 105 приведены зависимости коэффициента концентрирования витаминов  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_6$  и  $\text{B}_{12}$ , полученных на твердофазном картридже с ПМДН (200 мг), от объема элюирующего растворителя  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  (30:70,  $\text{pH}=2.7$ ). Витамины при этом адсорбировали из водных растворов с концентрацией  $1,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Объем пропущенного через слой сорбента раствора витамина составил 5 мл. Из рис. 105 следует, что при десорбции витаминов  $\text{B}_6$  и  $\text{B}_{12}$  наблюдаются лучшие коэффициенты концентрирования, чем при десорбции витамина  $\text{B}_2$ . Следовательно, ПМДН является подходящим сорбентом для концентрирования витаминов  $\text{B}_6$  и  $\text{B}_{12}$ .

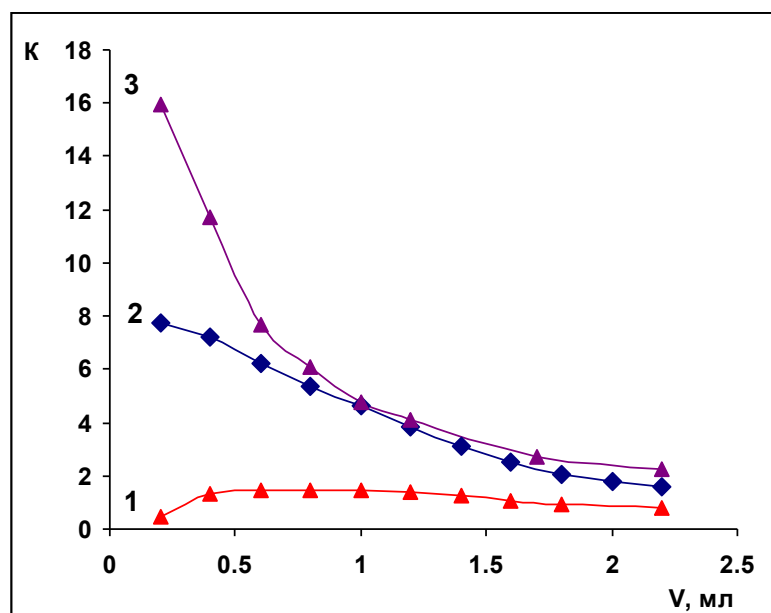


Рис. 105. Зависимость коэффициента концентрирования водорастворимых витаминов от объема  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  (30:70,  $\text{pH}=2.7$ ), использованного для десорбции витаминов с поверхности ПМДН (200 мг): 1 –  $\text{B}_2$ , 2 –  $\text{B}_{12}$ , 3 –  $\text{B}_6$ .

Были получены кривые десорбции  $\text{B}_{12}$  с поверхности пористого микродисперсного детонационного наноалмаза (200 мг) (рис. 106) при его предварительной адсорбции из водного раствора (кривая 1) и водно-органических растворов (кривые 2 и 3). Расчет коэффициента концентрирования сорбата проводили по формуле (42).

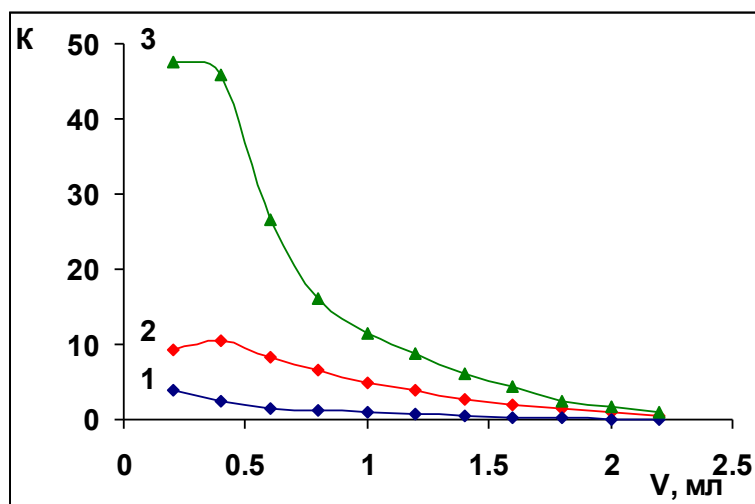


Рис. 106. Зависимость коэффициента концентрирования цианокобаламина от объема  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  (30:70,  $\text{pH}=2.7$ ), использованного для десорбции витамина на патронах с ПМДН. Витамин адсорбировали из растворов: 1 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  90:10, 3 –  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$  90:10.

Полученные кривые десорбции позволяют оценить объем элюирующего растворителя, необходимого для проведения полной десорбции сорбатов с поверхности

сорбента. В данном случае для витамина В<sub>12</sub> этот объем составляет 2,2 мл СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (30:70, рН=2.7). При этом наиболее высокий коэффициент концентрирования (K=48) В<sub>12</sub> достигается при его адсорбции из раствора *i*-С<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ОН:H<sub>2</sub>O 90:10 и десорбции витамина 0,4 мл раствора СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (30:70, рН=2.7). Использование меньшего объема элюирующего растворителя (0,2 мл) оказывается недостаточным для проведения полной десорбции витамина, в то время как использование большего объема СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (30:70, рН=2.7) приводит к разбавлению пробы и уменьшению концентрации сорбата. Следовательно, для достижения максимального коэффициента концентрирования оптимальный объем элюирующего растворителя соответствует 0,5 мл.

Максимальный коэффициент концентрирования (K=605) витамина В<sub>12</sub> был получен при его адсорбции из раствора СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 90:10 и десорбции 0,5 мл СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O (30:70, рН=2.7).

#### **5.1.4. Сорбционное концентрирование модельной смеси витаминов**

По методике, описанной в пункте 2.12, осуществляли твердофазную экстракцию модельной смеси водорастворимых витаминов В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub> с использованием твердофазного картриджа, заполненного ПМДН (200 мг). Хроматограмма исходной смеси витаминов представлена на рис. 107 (кривая 1). Витамины адсорбировали из раствора СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O в объемном соотношении 90:10 без добавления буфера в раствор (V=10 мл). Десорбцию витаминов осуществляли 0,5 мл раствора СН<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70 при рН=2,7 (рН регулировали путем добавления в ПФ 1 %-ного водного раствора Н<sub>3</sub>РO<sub>4</sub>). Хроматограмма концентрата приведена на рис. 107 (кривая 2). Из площадей пиков были определены концентрации витаминов до и после концентрирования. По формуле (42) рассчитаны коэффициенты концентрирования для витамина В<sub>6</sub> (K=11) и витамина В<sub>12</sub> (K=10).

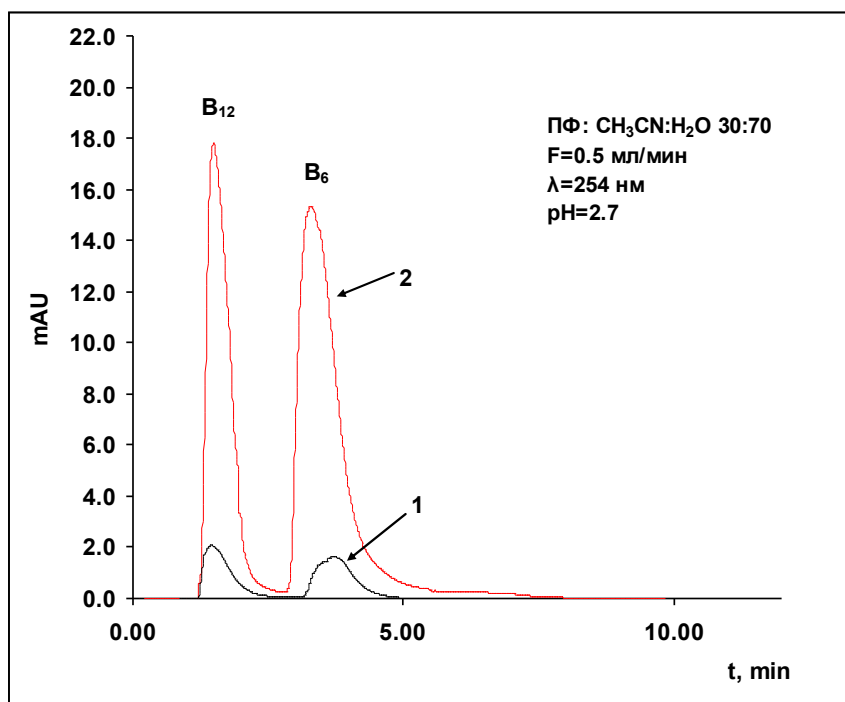


Рис. 107. Хроматограммы модельной смеси витаминов В<sub>6</sub> и В<sub>12</sub> на ПМДН (200 мг). 1 - хроматограмма исходной смеси витаминов, 2 - хроматограмма концентрата (колонка с ПМДН 50x4 мм, ПФ: CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, pH=2.7 (1 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), T=45 °C).

### 5.1.5. Сорбционная очистка и концентрирование водорастворимых витаминов из препарата «Макровит»

Было осуществлено сорбционное концентрирование водорастворимых витаминов В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub> из медицинского поливитаминного препарата «Макровит» на пористом микродисперсном детонационном наноалмазе. Для извлечения витаминов из исследуемого объекта использовали 1 %-ный раствор ортофосфорной кислоты. 10 таблеток препарата «Макровит» были растерты в фарфоровой ступке и отобрана масса, эквивалентная одной таблетке (~1,21 г). Затем навеску растворили в 20 мл 1 %-ной ортофосфорной кислоты, отобрали 3 мл экстракта и добавили 27 мл ацетонитрила (соотношение CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 90:10 об. %). Далее отфильтровали полученный раствор через шприцевой фильтр с политетрафторэтиленовой мембраной (PTFE), 0,45 мкм. Затем провели очистку и концентрирование витаминов методом ТФЭ на картридже с ПМДН. Исходный раствор пропускали через навеску сорбента (200 мг), дальнейшую десорбцию осуществляли раствором ацетонитрил:вода 30:70 при pH=2.7.

На рис. 108 приведены хроматограммы концентрированного и очищенного экстракта, полученных при 254 нм и 290 нм.

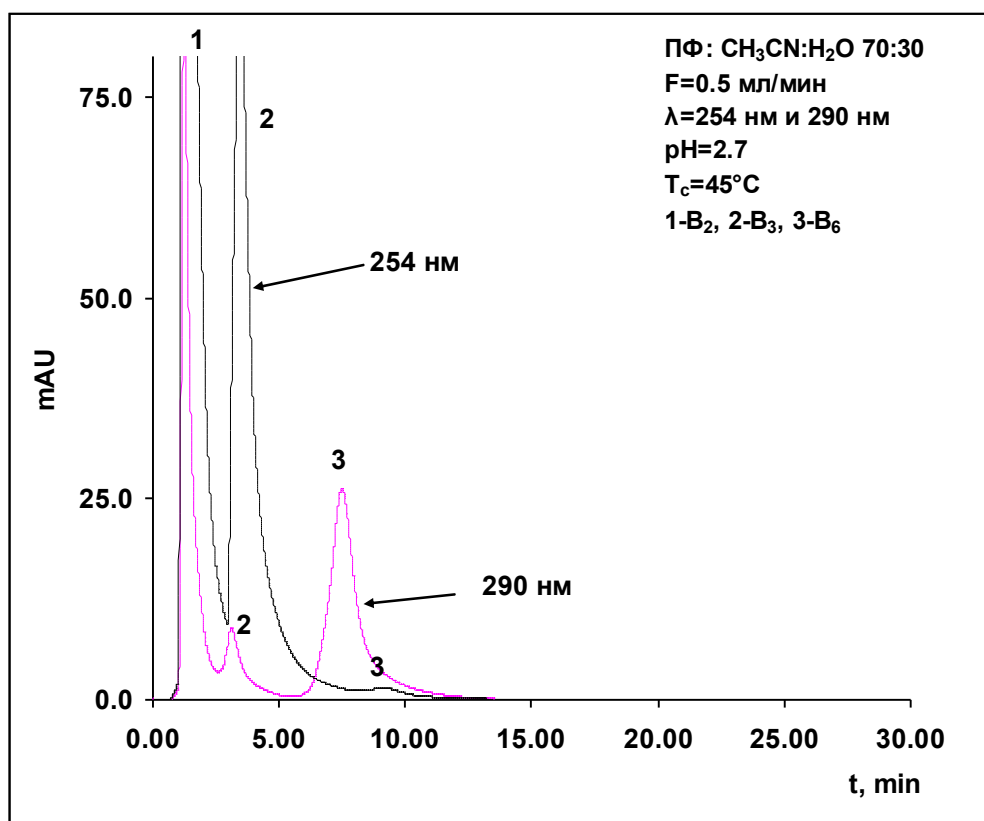


Рис. 108. Хроматограммы очищенного экстракта препарата «Макровит», полученные на колонке с ПМДН 50x4 мм, ПФ: CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, T=45°C. 1 – хроматограмма концентрата, полученная при 254 нм, 2 – хроматограмма концентрата, полученная при 290 нм.

Из рис. 108 следует, что вследствие большого содержания витаминов В<sub>2</sub> и В<sub>3</sub> в составе препарата использование длины волны 290 нм является оптимальным.

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 В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub> и В<sub>6</sub>.

## 5.2. Твердофазная экстракция жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы

В главе 4.5. было показано, что ПМДН характеризуется малой емкостью по отношению к жирорастворимым витаминам (степень извлечения  $R_0 \leq 20\%$ ). Известно, что молекулы жирорастворимых витаминов являются очень гидрофобными соединениями ( $\log P=5,00-9,38$ ). Исходя из этого, можно предположить, что молекулы таких соединений будут сорбироваться преимущественно на гидрофобных сорбентах. Одними из наиболее широко распространенных гидрофобных сорбентов на сегодняшний день являются сорбенты C8-C18 [154, 222, 241].



В данной работе в качестве сорбентов для ТФЭ использовали Strata Traditional C18-E, Strata-X, БАУ-II и MN-270. Изучение адсорбции жирорастворимых витаминов в динамических условиях проводили путем пропускания модельного раствора каждого из трех витаминов через концентрирующий патрон, отбирая при этом аликвоты для определения текущей концентрации сорбата хроматографическим методом. На основании полученных данных строили зависимости относительной концентрации  $C/C_0$  витамина от объема пропущенного раствора (выходные динамические кривые концентрирования). На рис. 109 представлены динамические кривые для витамина ретинола ацетата, полученные на различных сорбентах.

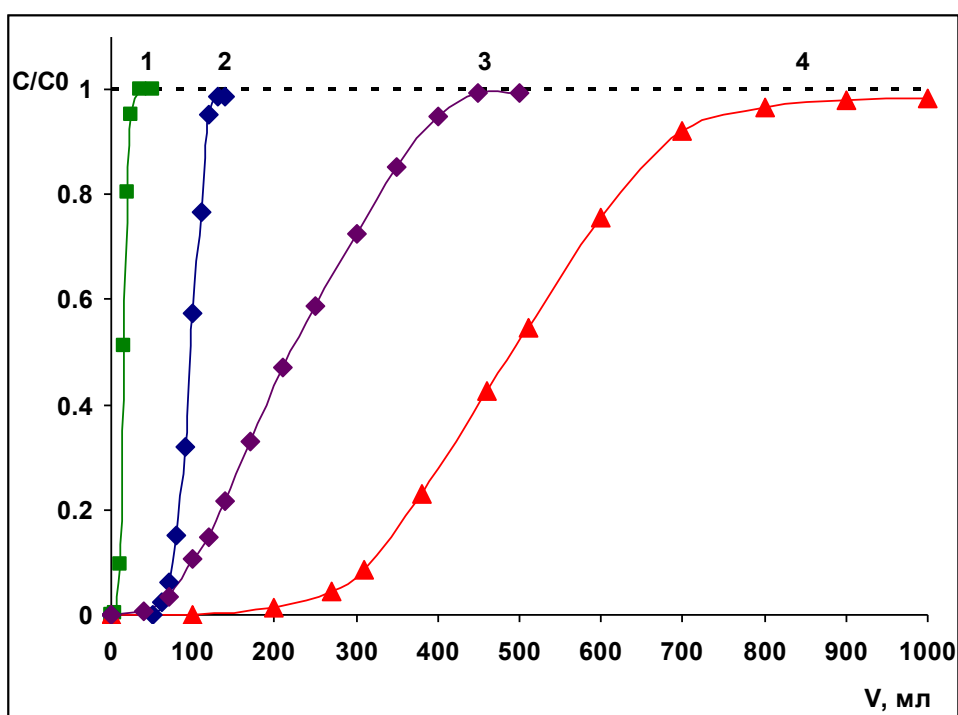


Рис. 109. Выходные динамические кривые концентрирования ретинола ацетата на сорбентах различной природы: 1 – Strata Traditional C18-E, 2 - Strata-X, 3 – БАУ-II, 4 - MN-270.

Из представленных зависимостей можно сделать вывод о том, что гидрофобность сорбентов увеличивается в ряду Strata Traditional C18-E < Strata-X < БАУ-II < MN-270 в соответствии с увеличением объемов проскока компонента. Сорбция витамина на полистирольном сорбенте Strata-X меньше, чем на сорбенте MN-270 из-за возникающих стерических затруднений при сорбции, обусловленных наличием пирролидольных фрагментов на поверхности. Более сильное удерживание ретинола ацетата на сорбенте MN-270, чем в случае БАУ-II, объясняется значительным дополнительным вкладом в гидрофобные взаимодействия  $\pi$ -взаимодействий ароматических фрагментов сорбента и сопряженных ненасыщенных групп в структуре сорбата. При проведении твердофазной

экстракции водорастворимых витаминов было показано, что оптимальными сорбентами для концентрирования являются такие, на которых не только адсорбция максимальна, но с поверхности которых удается полностью десорбировать витамин минимальным объемом элюирующего растворителя.

Поэтому в данной работе была предпринята попытка осуществить сорбционное концентрирование гидрофобных жирорастворимых витаминов на поверхности коммерческого сорбента Strata Traditional C18-E (200 mg, Phenomenex, США), который характеризуется высокой емкостью по отношению к жирорастворимым витаминам (степень извлечения  $R_0 \approx 95-99\%$ ).

### 5.2.1. Изучение адсорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E

Адсорбцию витаминов в динамических условиях измеряли по методике, описанной в разделе 2.12. (Глава 2). По динамическим выходным кривым рассчитывали динамическую емкость ( $DE$ ) сорбента, моль/г по формуле (41).

На рис. 110 представлены динамические выходные кривые, полученные при концентрировании жирорастворимых витаминов (А, D<sub>3</sub>, Е) из модельных растворов с содержанием основных компонентов  $C_0 \sim 10^{-3}$  моль/л.

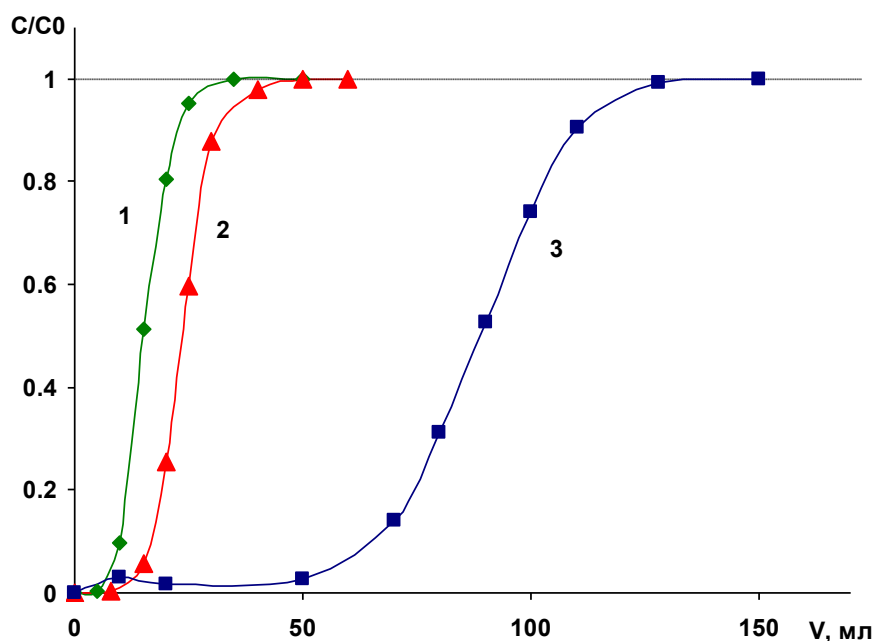


Рис. 110. Выходные динамические кривые ЖВ на концентрирующем патроне Strata Traditional C18-E: витамины сорбировали из раствора *i*-пропанол:Н<sub>2</sub>О в соотношении 50:50; 1 - ретинола ацетат, 2 - холекальциферол, 3 - токоферола ацетат.

Динамическая емкость сорбента Strata Traditional C18-E по отношению к каждому сорбату приведена в таблице 45.

Таблица 45. Динамическая емкость ДЕ сорбента Strata Traditional C18-E по отношению к ЖВ ( $C_0$  – концентрация витамина в исходном растворе, моль/л;  $V_R$  – объем, при котором концентрация витамина в фильтрате достигает 50 % от его концентрации в исходном растворе, мл.)

Сорбат	$C_0$ , моль/л	$V_R$ , мл ( $c/c_0=0,5$ )	ДЕ, моль/г
Ретинола ацетат	$2,0 \cdot 10^{-3}$	15	$15 \cdot 10^{-5}$
Холекальциферол	$4,9 \cdot 10^{-3}$	34	$83 \cdot 10^{-5}$
Токоферола ацетат	$8,4 \cdot 10^{-4}$	61,5	$25,7 \cdot 10^{-5}$

Далее была оценена динамическая емкость сорбента по отношению к жирорастворимому витамину ретинолу ацетату ( $C_0 \approx 10^{-3}$  моль/л) при адсорбции данного сорбата из растворов *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O в соотношении 50:50, 40:60, 35:65 и 30:70 (рис. 111).

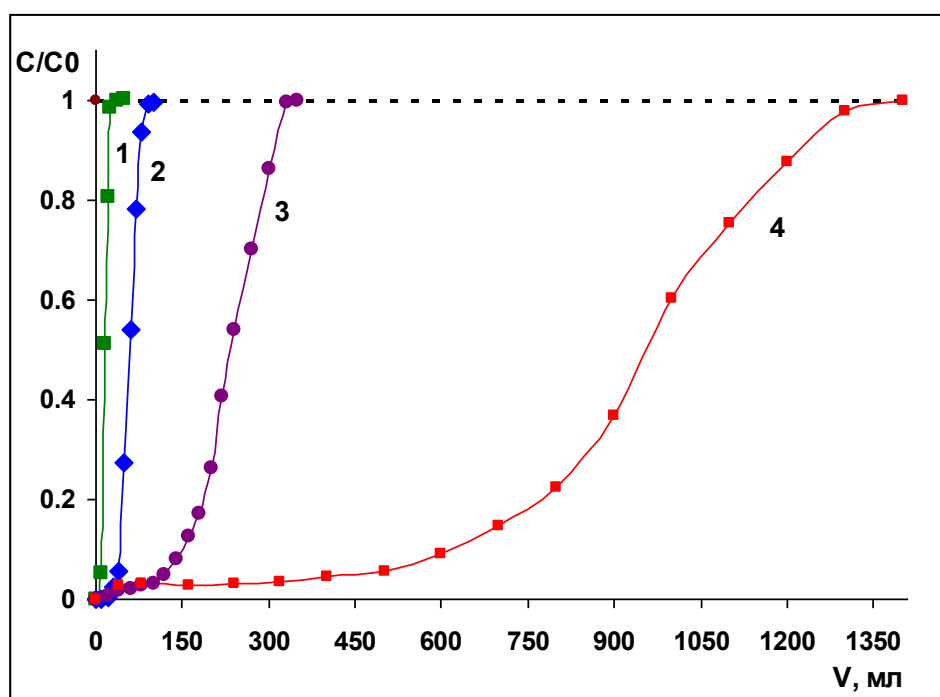


Рис. 111. Выходные динамические кривые ретинола ацетата на концентрирующем патроне Strata Traditional C18-E: витамин адсорбировали из раствора *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O в соотношении 1 – 50:50, 2 – 40:60, 3 – 35:65, 4 – 30:70.

Зависимость изменения динамической емкости сорбента от соотношения *i*-пропанол : H<sub>2</sub>O в растворе, из которого сорбируется ретинол ацетат показана в таблице 46.

Из полученных данных следует, что при увеличении объемной доли воды в растворе «проскок» сорбатов наблюдается при большем объеме пропущенного модельного раствора, что связано с увеличением удерживания витамина на поверхности сорбента из-за уменьшения элюирующей силы растворителя. Одновременно с увеличением объема «проскока» происходит и размывание фронтов динамических выходных кривых.

Таблица 46. Динамическая емкость сорбента Strata Traditional C18-E по отношению к ретинолу ацетату в зависимости от объемного состава растворителя.

<i>i</i> -пропанол: Н <sub>2</sub> О	С <sub>0</sub> , моль/л	V <sub>R</sub> , мл (C/C <sub>0</sub> =0,5)	ДЕ, моль/г
50:50	2,0·10 <sup>-3</sup>	15	15·10 <sup>-5</sup>
40:60	1,9·10 <sup>-3</sup>	59	56·10 <sup>-5</sup>
35:65	2,6·10 <sup>-3</sup>	235	305,5·10 <sup>-5</sup>
30:70	2,1·10 <sup>-3</sup>	947	994·10 <sup>-5</sup>

Из данных табл. 46 следует, что уменьшение объемной доли органического растворителя приводит к увеличению значения динамической емкости сорбента и, соответственно, к увеличению коэффициента концентрирования сорбата. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае других жирорастворимых витаминов (табл. 47). Однако, использование растворов *i*-пропанол : Н<sub>2</sub>О состава 35:65 и 30:70 в случае витаминов D<sub>3</sub> и E приводит к уменьшению динамической емкости сорбента и смещению выходной динамической кривой к оси ординат. Это связано с малой растворимостью гидрофобных витаминов в полярной фазе (в данном случае это Н<sub>2</sub>О).

Таблица 47. Динамическая емкость сорбента Strata Traditional C18-E по отношению к ЖВ в зависимости от объемного состава растворителя.

Витамин	<i>i</i> -пропанол:Н <sub>2</sub> О	С <sub>0</sub> , моль/л	V <sub>R</sub> , мл (C/C <sub>0</sub> =0,5)	ДЕ, моль/г
Холекальциферол	50:50	4,9·10 <sup>-3</sup>	34	83·10 <sup>-5</sup>
	40:60	4,8·10 <sup>-3</sup>	128	309·10 <sup>-5</sup>
	35:65	2,0·10 <sup>-3</sup>	235	214·10 <sup>-5</sup>
	30:70	1,2·10 <sup>-3</sup>	287	179·10 <sup>-5</sup>
Токоферола ацетат	50:50	8,4·10 <sup>-4</sup>	61,5	25,7·10 <sup>-5</sup>
	40:60	7,9·10 <sup>-4</sup>	135	53,7·10 <sup>-5</sup>
	35:65	5,0·10 <sup>-4</sup>	50	12·10 <sup>-5</sup>
	30:70	5,0·10 <sup>-4</sup>	65	16·10 <sup>-5</sup>

Таким образом, при использовании растворов с содержанием Н<sub>2</sub>О, превышающим 60 об. %, происходит снижение динамической емкости сорбента по отношению к витаминам холекальциферол и токоферола ацетат (рис. 112). В случае же витамина А подобное падение ДЕ происходит при сорбции витамина из раствора *i*-пропанол : Н<sub>2</sub>О состава 20:80.

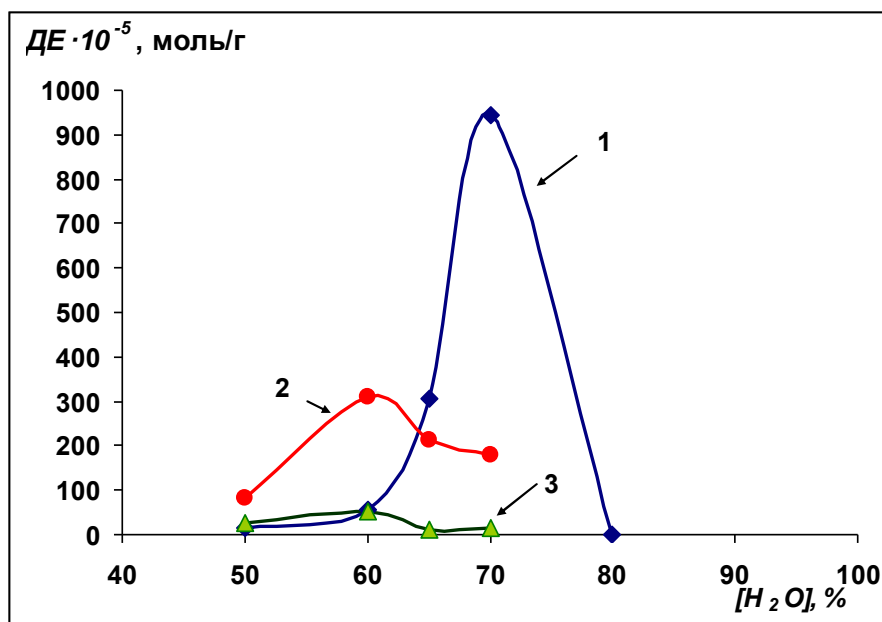


Рис. 112. Зависимость динамической емкости сорбента Strata Traditional C18-E от объемной доли H<sub>2</sub>O в растворе, из которого сорбируется витамин: 1 - ретинола ацетат, 2 - холекальциферол, 3 - токоферола ацетат.

### 5.2.2. Изучение термоустойчивости жирорастворимых витаминов

Было изучено влияние температуры на устойчивость жирорастворимых витаминов и получены кинетические кривые при разных температурах (рис. 113-115).

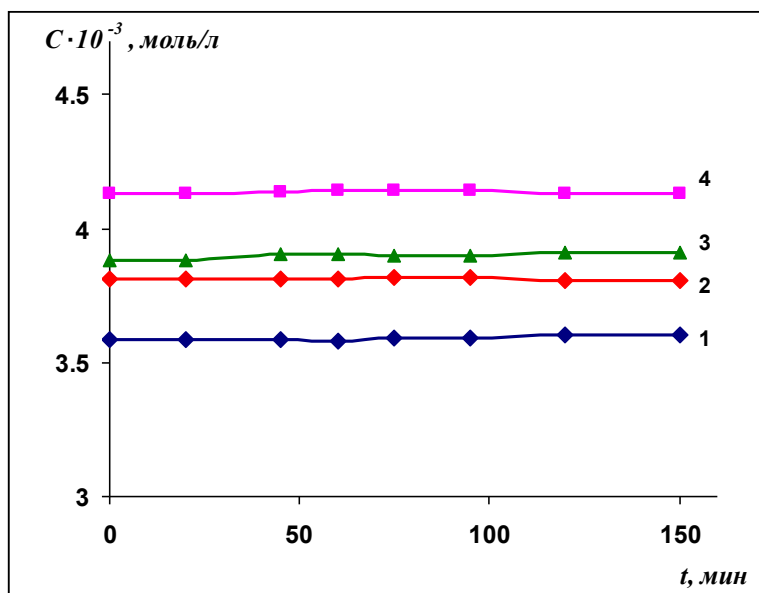


Рис. 113. Кинетические кривые термоустойчивости витамина D<sub>3</sub> в растворах *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O: 1 – 50:50, 45 °С; 2 – 50:50, 25 °С; 3 – 90:10, 45 °С; 4 – 100:0, 45 °С.

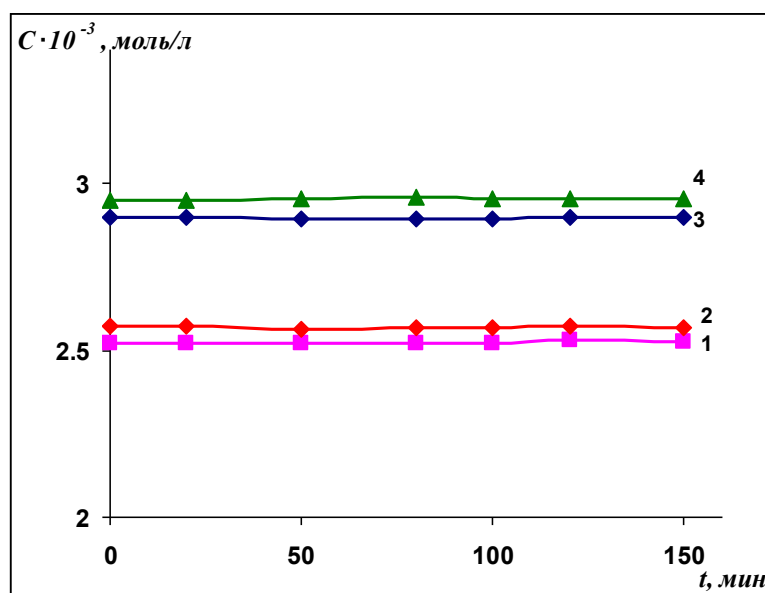


Рис. 114. Кинетические кривые термоустойчивости витамина Е-ас в растворах *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O: 1 – 100:0, 45 °С; 2 – 50:50, 25 °С; 3 – 50:50, 45 °С; 4 – 90:10, 45 °С.

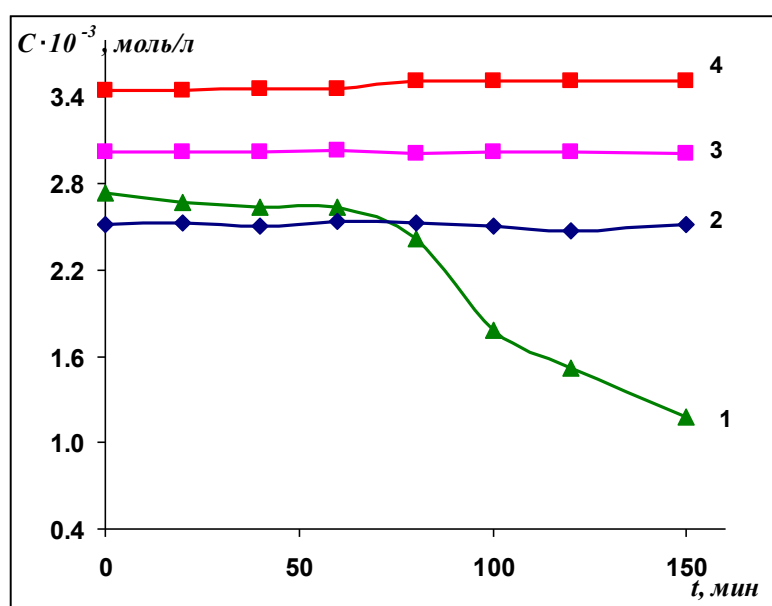


Рис. 115. Кинетические кривые термоустойчивости витамина А-ас в растворах *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O: 1 – 50:50, 45 °С; 2 – 90:10, 45 °С; 3 – 50:50, 25 °С; 4 – 100:0, 45 °С.

Из полученных зависимостей следует, что жирорастворимые витамины холекальциферол и токоферола ацетат являются устойчивыми при любом объемном соотношении *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O во всем исследованном температурном интервале. В случае ретинола ацетата увеличение объемной доли воды в растворе приводит к термической нестабильности данного витамина. При комнатной температуре все жирорастворимые витамины устойчивы. Дальнейшее исследование влияния температуры на процесс десорбции проводили на модельных растворах термоустойчивых витаминов D<sub>3</sub> и E.

### 5.2.3. Изучение десорбции жирорастворимых витаминов на сорбенте Strata Traditional C18-E

Были получены кривые десорбции жирорастворимых витаминов D<sub>3</sub> и E с поверхности сорбента Strata Traditional C18-E (200 мг) (рис. 116). Расчет коэффициента концентрирования сорбата проводили по формуле (32).

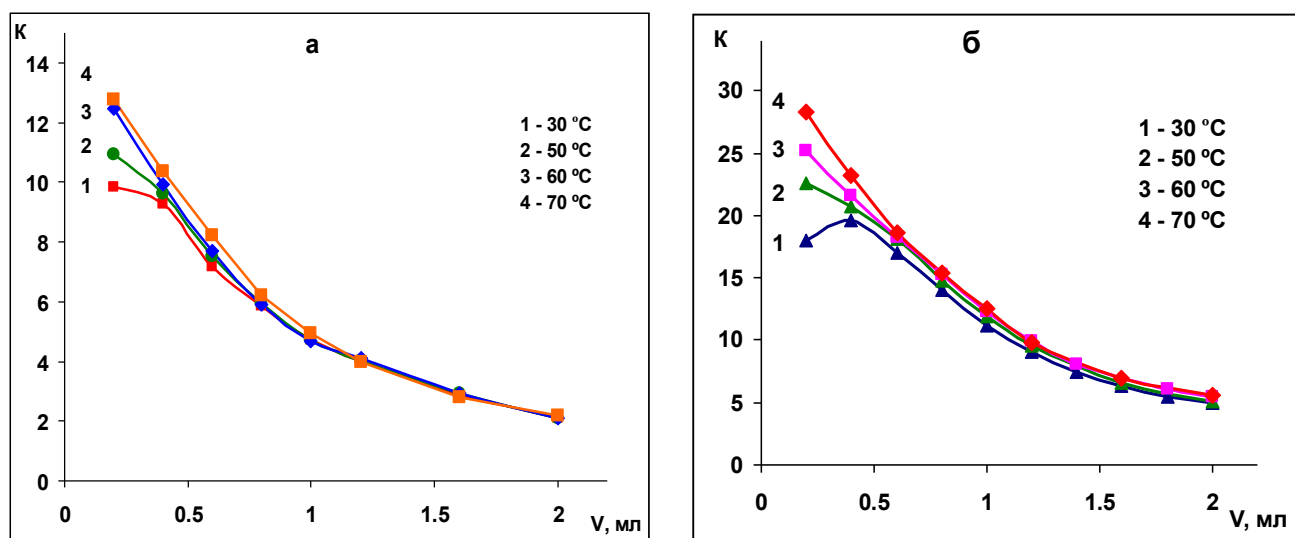


Рис. 116. Зависимость коэффициента концентрирования холекальциферола (а) и токоферола ацетата (б), адсорбированных на патроне Strata Traditional C18-E из раствора *i*-пропанол: Н<sub>2</sub>О в соотношении 50:50, от объема *i*-пропанола, использованного для десорбции витамина при различной температуре: 1 – 30 °С, 2 – 50 °С, 3 – 60 °С, 4 – 70 °С.

Полученные кривые десорбции позволяют оценить объем элюирующего растворителя, необходимого для проведения полной десорбции сорбатов с поверхности сорбента. В данном случае как для витамина D<sub>3</sub>, так и витамина E этот объем составляет 1 мл *i*-пропанола. Из графиков видно, что увеличение температуры, как и ожидалось, приводит к уменьшению величин удерживания жирорастворимых витаминов, что связано с изменением величины константы адсорбционного равновесия. Повышение температуры приводит к увеличению эффективности процесса десорбции, что позволяет использовать для элюирования меньшие объемы *i*-пропанола. При 30 °С максимальный коэффициент концентрирования достигается при использовании ~0,4 мл растворителя, когда как повышении температуры до 70 °С позволяет уменьшить объем *i*-пропанола в 2 раза. Уменьшение объема элюирующего растворителя приводит к закономерному увеличению коэффициентов концентрирования анализируемых компонентов.

На рис. 117 приведена зависимость коэффициента концентрирования жирорастворимых витаминов от логарифма мольной доли воды в растворе, из которого адсорбировали витамины. Для десорбции витаминов использовали 0,5 мл *i*-пропанола.

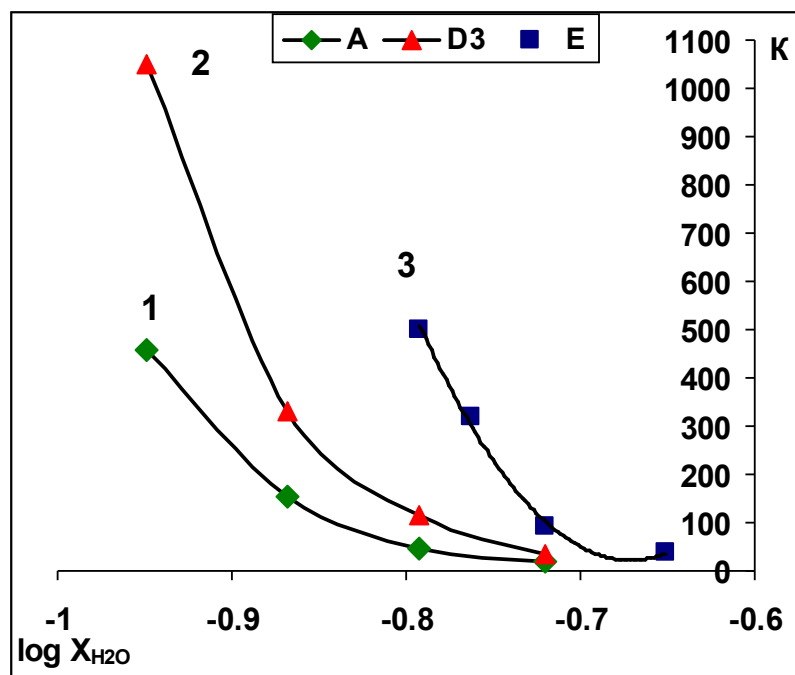


Рис. 117. Зависимость коэффициента концентрирования жирорастворимых витаминов А, D<sub>3</sub> и Е, адсорбированных на патронах Strata Traditional C18-E из раствора *i*-пропанол: H<sub>2</sub>O в различных соотношениях и десорбированных 1 мл *i*-пропанола, от логарифма мольной доли воды в исходном растворе: 1 – А, 2 – D<sub>3</sub>, 3 – Е.

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 сорбата.

#### 5.2.4. Концентрирование жирорастворимых витаминов из препарата «Кальций-Д<sub>3</sub> НИКОМЕД»

Было осуществлено сорбционное концентрирование жирорастворимого витамина из медицинского препарата «Кальций-Д<sub>3</sub> НИКОМЕД» на сорбенте С18. 10 таблеток препарата «Кальций-Д<sub>3</sub> НИКОМЕД» были растерты в фарфоровой ступке и отобрана масса, эквивалентная одной таблетке (~1,76 г). Затем проводили щелочной гидролиз исследуемого образца: навеску поместили в колбу на 50 мл и добавили 15 мл раствора ионола в изопропиловом спирте и 15 мл раствора 5М NaOH. При этом происходит расслаивание смеси. Из верхнего раствора (в *i*-пропаноле) отобрали 8 мл и разбавили водой таким



образом, чтобы соотношение *i*-пропанол-вода составляло 40:60 об. %. Разбавленный гидролизат подвергали твердофазной экстракции на картридже Strata Traditional C18-E (200 мг). 20 мл раствора пропускали через концентрирующий патрон, десорбцию осуществляли 1 мл *i*-пропанола.

На рис. 118 приведена хроматограмма концентрированного и очищенного экстракта препарата «Кальций-Д<sub>3</sub> НИКОМЕД». По площади полученного хроматографического пика витамина D<sub>3</sub> можно определить его концентрацию в исследуемом препарате (в расчете на 1 таблетку). Исходная же концентрация витамина находится вне диапазона чувствительности детектора.

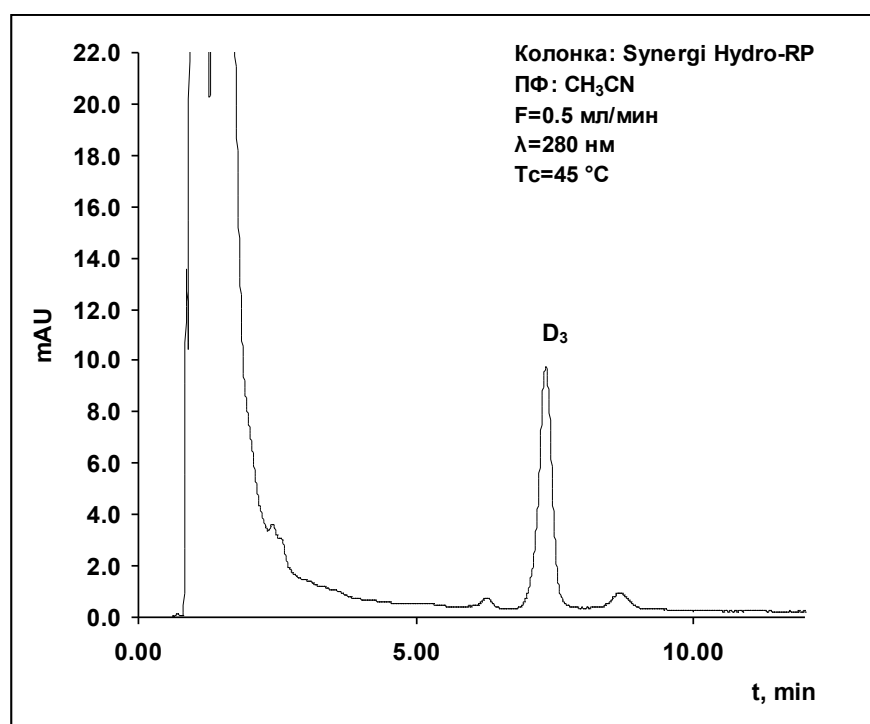


Рис. 118. Хроматограмма концентрата препарата «Кальций-Д<sub>3</sub> НИКОМЕД», полученная на колонке Synergi Hydro-RP 150x2 мм. ПФ: CH<sub>3</sub>CN, T=45 °C, длина волны: 280 нм.

Таким образом, в данной работе были изучены закономерности сорбции жирорастворимых витаминов на сорбентах различной природы с использованием метода фронтальной хроматографии (твердофазной экстракции). Показано, что путем влияния различных физико-химических параметров на сорбционную систему можно в существенной мере повысить коэффициенты концентрирования витаминов, что снижает пределы их обнаружения в реальных образцах.

## 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 рН 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 NH<sub>2</sub>/WAX, Strata Traditional CN, Силохроме 120, SiO<sub>2</sub>-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 литературы

---

1. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
2. Шатц В.Д., Сахартова О.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Основы теории. Методология. Применение в лекарственной химии. – М.: Мир, 2000. – 415 с.
3. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms. // *J. Chem. Soc.* – 1960. – N. 3. – P. 3973–3993.
4. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбции из растворов на твердой поверхности: метод. пособие / Нецкина О.В. Новосиб. гос. ун-т – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2015. – 17 с.
5. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. – М.: Граница, 2012. – 239 с.
6. Яшин Я.И., Яшин А.Я. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Состояние и перспективы // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2003. – Т. XLVII, № 1. – С. 64-79.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/ Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой – 2-е изд. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 318 с.
8. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высшая школа, 1986. – 369 с.
9. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 480 с.
10. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа: Учеб. пособие для хим.-технол. вузов. – М.: Высш. шк., 1989. – 448 с.
11. Rosés M., Bosch E. Influence of mobile phase acid–base equilibria on the chromatographic behaviour of protolytic compounds. // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 982. – P. 1–30.
12. Canals I., Portal J.A., Bosch E., Rosés M. Retention of Ionizable Compounds on HPLC. 4. Mobile-Phase pH Measurement in Methanol/Water // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 1802-1809.
13. Espinosa S., Bosch E., Rosés M. Acid–base constants of neutral bases in acetonitrile–water mixtures // *Anal. Chim. Acta.* – 2002. – V. 454. – P. 157–166.
14. Gagliardi L.G., Castells C.B., Rosés M., Ràfols C., Bosch E. Acid-Base Dissociation Constants of o-Phthalic Acid in Acetonitrile/Water Mixtures over the (15 to 50)°C Temperature Range and Related Thermodynamic Quantities // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55. – P. 85–91.
15. Berthod A., Faure K. Solvents in Chromatography and Electrophoresis / *Analytical Separation Science*. Wiley VCH, 2015. – V. 1. Chapter 7. – P. 137-160.

- 
16. IUPAC. Compendium of Analytical Nomenclature. Definitive Rules 1997, 3rd ed.; Blackwell: Oxford, U.K., 1998. [http:// www.iupac.org /publications /analytical compendium](http://www.iupac.org/publications/analytical%20compendium)
  17. Mussini T., Covington A.K., Rondinini S. Criteria for standardization of pH measurements in organic solvents and water + organic solvent mixtures of moderate to high permittivities // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – P. 865-876.
  18. Rondinini S., Mussini P.R., Mussini T. Reference value standards and primary standards for pH measurements in organic solvents and water + organic solvent mixtures of moderate to high permittivities // *Pure Appl. Chem.* – 1987. – V. 59. – P. 1549-1560.
  19. Canals I., Oumada F.Z., Rosés M., Bosch E.. Retention of ionizable compounds on HPLC. 6. pH measurements with the glass electrode in methanol–water mixtures // *J. Chromatogr. A.* – 2001. – V. 911. – P. 191–202.
  20. Espinosa S., Bosch E., Rosés M.. Retention of Ionizable Compounds on HPLC. 5. pH Scales and the Retention of Acids and Bases with Acetonitrile-Water Mobile Phases // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 5193-5200.
  21. Gagliardi L.G., Castells C.B., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.  $\delta$  Conversion Parameter Between pH Scales ( $^S_w pH$  and  $^S_s pH$ ) in Acetonitrile/Water Mixtures at Various Compositions and Temperatures // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79. – P. 3180–3187.
  22. Rosés M. Determination of the pH of binary mobile phases for reversed-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1037. – P. 283–298.
  23. Subirats X., Bosch E., Rosés M.. Retention of ionisable compounds on high-performance liquid chromatography XVIII: pH variation in mobile phases containing formic acid, piperazine, tris, boric acid or carbonate as buffering systems and acetonitrile as organic modifier // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – P. 2491–2498.
  24. Subirats X., Rosés M., Bosch E.. On the Effect of Organic Solvent Composition on the pH of Buffered HPLC Mobile Phases and the pKa of Analytes - A Review // *Sep. Purif. Rev.* – 2007. – V. 36. – P. 231–255.
  25. Izmailov N.A., Izmailova V.N.. The effects of solvation of ions and molecules on acid dissociation in solution // *Zh. Fiz. Khim.* – 1955. – V. 29. – P. 1050–1058.
  26. Espinosa S., Bosch E., Rosés M. Retention of ionizable compounds in high-performance liquid chromatography 14. Acid–base pK values in acetonitrile–water mobile phases // *J. Chromatogr. A.* – 2002. – V. 964. – P. 55–66.
  27. Schoenmakers P.J., Tijssen R. Modelling retention of ionogenic solutes in liquid chromatography as a function of pH for optimization purposes // *J. Chromatogr. A.* – 1993. – V. 656. – P. 577-590.

- 
28. Gagliardi L.G., Castells C.B., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.. Modeling Retention and Selectivity as a Function of pH and Column Temperature in Liquid Chromatography // *Anal. Chem.* – 2006. – V. 78. – P. 5858-5867.
  29. Canbay H.S., Demiralay E. C., Alsancak G., Ozkan S. A.. Chromatographic Determination of pKa Values of Some Water-Insoluble Arylpropionic Acids and Arylacetic Acids in Acetonitrile + Water Media // *J. Chem. Eng. Data.* – 2011. – V. 56. – P. 2071–2076.
  30. Barbosa J., Sanz-Nebot V., Toro I. Solvatochromic parameter values and pH in acetonitrile-water mixtures. Optimization of mobile phase for the separation of peptides by high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 725. – P. 249-260.
  31. Barbosa J., Bergés R., Sanz-Nebot V.. Solvatochromic parameter values and pH in aqueous-organic mixtures used in liquid chromatography. Prediction of retention of a series of quinolones // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 719. – P. 27-36.
  32. Marcus Y., Migron Y.. Polarity, hydrogen bonding, and structure of mixtures of water and cyanomethane // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P. 400-406.
  33. Castells C.B., Gagliardi L.G., Ràfols C., Rosés M., Bosch E.. Effect of temperature on the chromatographic retention of ionizable compounds I. Methanol–water mobile phases // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – V. 1042. – P. 23–35.
  34. Gagliardi L.G., Castells C.B., Ràfols C., Rosés M., Bosch E. Effect of temperature on the chromatographic retention of ionizable compounds II. Acetonitrile–water mobile phases // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – V. 1077. – P. 159–169.
  35. Snyder L.R., Kirkland J.J., Dolan J.W.. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 3rd Edition. – Wiley, 2009. – 960 p.
  36. Alpert A.J. Hydrophilic-interaction chromatography for the separation of peptides, nucleic acids and other polar compounds // *J. Chromatogr.* – 1990. – V. 499. – P. 177-196.
  37. Khsay G., Song H., Van Schepdael A., Cabooter D., Adams E. Hydrophilic interaction chromatography (HILIC) in the analysis of antibiotics // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2014. – V. 87. – P. 142 – 154.
  38. Hsieh Y. Potential of HILIC-MS in quantitative bioanalysis of drugs and drug metabolites // *J. Sep. Sci.* – 2008. – V. 31. – P. 1481 – 1491.
  39. Hendrickx S., Adams E., Cabooter D. Recent advances in the application of hydrophilic interaction chromatography for the analysis of biological matrices // *Bioanalysis.* – 2015. – V. 7, I. 22. – P. 2927–2945.
  40. Jian W., Edom R.W., Xu Y., Weng N. Recent advances in application of hydrophilic interaction chromatography for quantitative bioanalysis // *J. Sep. Sci.* – 2010. – V. 33. – P. 681– 697.

- 
41. Li A.C., Junga H., Shou W.Z. et al. Direct injection of solid-phase extraction eluents onto silica columns for the analysis of polar compounds isoniazid and cetirizine in plasma using hydrophilic interaction chromatography with tandem mass spectrometry // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2004. – V. 18, I. 19. – P. 2343–2350.
  42. Song Q., Naidong W. Analysis of omeprazole and 5-OH omeprazole in human plasma using hydrophilic interaction chromatography with tandem mass spectrometry (HILIC–MS/MS) – eliminating evaporation and reconstitution steps in 96-well liquid/liquid extraction // *J. Chromatogr. B.* – 2006. – V. 830, I. 1. – P. 135–142.
  43. Shou W.Z., Chen Y.L., Eerkes A. et al. Ultrafast liquid chromatography/tandem mass spectrometry bioanalysis of polar analytes using packed silica column // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2002. – V. 16, I. 17. – P. 1613–1621.
  44. Appelblad P., Jonsson T., Jiang W. et al. Fast hydrophilic interaction liquid chromatographic separations on bonded zwitterionic stationary phase // *J. Sep. Sci.* – 2008. – V. 31, I. 9. – P. 1529–1536.
  45. Gama M.R., Silva R.G.C., Collins C.H., Bottoli C.B.G. Hydrophilic interaction chromatography // *Trends Anal. Chem.* – 2012. – V. 37. – P. 48–60.
  46. Kučera R., Kovaříková P., Klivický M., Klimeš J. The retention behaviour of polar compounds on zirconia based stationary phases under hydrophilic interaction liquid chromatography conditions // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218. – P. 6981–6986.
  47. Pereira A.S., David F., Vanhoenacker G., Sandra P. The acetonitrile shortage: Is reversed HILIC with water an alternative for the analysis of highly polar ionizable solutes? // *J. Sep. Sci.* – 2009. – V. 32. – P. 2001–2007.
  48. Gritti F., Pereira A.S., Sandra P., Guiochon G. Comparison of the adsorption mechanisms of pyridine in hydrophilic interaction chromatography and in reversed-phase aqueous liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – P. 8496–8504.
  49. Gritti F., Pereira A.S., Sandra P., Guiochon G. Efficiency of the same neat silica column in hydrophilic interaction chromatography and reversed-phase aqueous liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217. – P. 683–688.
  50. Dejaegher B., Vander Heyden Y. HILIC methods in pharmaceutical analysis // *J. Sep. Sci.* – 2010. – V. 33. – P. 698–715.
  51. Hemström P., Irgum K. Hydrophilic interaction chromatography // *J. Sep. Sci.* – 2006. – V. 29. – P. 1784–1821.
  52. Nováková L., Havlíková L., Vlčková H. Hydrophilic interaction chromatography of polar and ionizable compounds by UHPLC // *Trends Anal. Chem.* – 2014. – V. 63. – P. 55–64.

- 
53. Greco G., Letzel T. Main Interactions and Influences of the Chromatographic Parameters in HILIC Separations // *J. Chromatogr. Sci.* – 2013. – V. 51. – P. 684–693.
  54. Karatapanis A.E., Fiamegos Y.C., Stalikas C.D. A revisit to the retention mechanism of hydrophilic interaction liquid chromatography using model organic compounds // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218. – P. 2871–2879.
  55. Guo Y. Recent progress in the fundamental understanding of hydrophilic interaction chromatography (HILIC) // *Analyst.* – 2015. – V. 140. – P. 6452–6466.
  56. ГОСТ 32474–2013 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение коэффициента распределения *n*-октанол/вода методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 39 с.
  57. Chirita R., West C., Zubrzycki S., Finaru A., Elfakir C. Investigations on the chromatographic behaviour of zwitterionic stationary phases used in hydrophilic interaction chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218. – P. 5939–5963.
  58. Buszewski B., Noga S. Hydrophilic interaction liquid chromatography (HILIC) – a powerful separation technique // *Anal Bioanal Chem.* – 2012. – V. 402. – P. 231–247.
  59. Jin G., Guo Z., Zhang F., Xue X., Jin Y., Liang X. Study of the retention equation in hydrophilic interaction liquid chromatography // *Talanta.* – 2008. – V. 76. – P. 522–527.
  60. Jian W., Xu Y., Edom R.W., Weng N. Analysis of polar metabolites by hydrophilic interaction chromatography–MS/MS // *Bioanalysis.* – 2011. – V. 3, I.8. – P. 899–912.
  61. Naidong W. Bioanalytical liquid chromatography tandem mass spectrometry methods on underivatized silica columns with aqueous/organic mobile phases // *J. Chromatogr. B.* – 2003. – V. 796. – P. 209–224.
  62. Jandera P. Stationary and mobile phases in hydrophilic interaction chromatography: a review // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 692. – P. 1–25.
  63. Novakova L., Kaufmannova I., Janska R. Evaluation of hybrid hydrophilic interaction chromatography stationary phases for ultra-HPLC in analysis of polar pteridines // *J. Sep. Sci.* – 2010. – V. 33. – P. 765–772.
  64. Oyler A.R., Armstrong B.L., Cha J.Y., Zhou M.X., Yang Q., Robinson R.I., et al. Hydrophilic interaction chromatography on amino-silica phases complements reversed-phase high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for peptide analysis // *J. Chromatogr. A.* – 1996. – V. 724. – P. 378–383.

- 
65. Isokawa M., Kanamori T., Funatsu T., Tsunoda M. Recent advances in hydrophilic interaction chromatography for quantitative analysis of endogenous and pharmaceutical compounds in plasma samples // *Bioanalysis*. – 2014. – V. 6, I. 18. – P. 2421–2439.
  66. Nesterenko E.P., Nesterenko P.N., Paull B. Zwitterionic ionexchangers in ion chromatography: A review of recent developments // *Anal. Chim. Acta*. – 2009. – V. 652. – P. 3–21.
  67. Quiming N.S., Denola N.L., Soliev A.B., Saito Y., Jinno K. Retention behavior of ginsenosides on a poly(vinyl alcohol)-bonded stationary phase in hydrophilic interaction chromatography // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2007. – V. 389. – P. 1477–1488.
  68. Bernal J., Ares A.M., Pól J., Wiedmer S.K. Hydrophilic interaction liquid chromatography in food analysis. // *J. Chromatogr. A*. – 2011. – V. 1218. – P. 7438–7452.
  69. McCalley D.V. Study of retention and peak shape in hydrophilic interaction chromatography over a wide pH range // *J. Chromatogr. A*. – 2015. – V. 1411. – P. 41–49.
  70. Guo Y., Gaiki S. Retention and selectivity of stationary phases for hydrophilic interaction chromatography // *J. Chromatogr. A*. – 2011. – V. 1218. – P. 5920– 5938.
  71. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. – Харьков: Издательство Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина, 2004. – 326 с.
  72. Bykova L.N., Petrov S.I. Differentiating Effect of Amphiprotic Solvents in Relation of Phenol and Benzoic Acid Derivatives // *Russ. Chem. Rev.* – 1970. – V. 39, I. 9. – P. 766-782.
  73. Physical chemistry of organic solvent systems / Edited by A. K. Covington and T. Dickinson. – Plenum Press. London and New York, 1973. – 820 p.
  74. Косяков Д.С., Хвиюзов С.С., Горбова Н.С., Боголицын К.Г. Протолитические свойства диоксанлигнина ели в смесях воды с ацетонитрилом // *Химия растительного сырья*. – 2009. – № 1. – С. 23–28.
  75. Nesterenko P.N., Haddad P.R. Diamond-related materials as potential new media in separation science // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 396. – P. 205-211.
  76. Fedyanina O.N., Nesterenko P.N. Regularities of retention of benzoic acids on microdispersed detonation nanodiamonds in water-methanol mobile phases // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 85. – P. 1773–1777.
  77. Nesterenko P.N., Fedyanina O.N., Volgin Yu.V. Microdispersed sintered nanodiamonds as a new stationary phase for high-performance liquid chromatography // *Analyst*. – 2007. – V. 132. – P. 403-405.



- 
78. Nesterenko P.N., Fedyanina O.N. Properties of microdispersed sintered nanodiamonds as a stationary phase for normal-phase high performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – V. 1217. – P. 498-505.
79. Ланин С.Н., Банных А.А., Ковалева Н.В. Адсорбция хлорбензолов на ультрадисперсном алмазе, модифицированном наночастицами палладия и никеля // *Журнал физической химии.* – 2013. – Т. 87. – С. 1559-1564.
80. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Качевский С.А., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Лунин В.В. Ультрадисперсный алмаз – новый углеродный носитель для катализаторов гидродехлорирования // *Кинетика и катализ.* – 2011. – Т. 52, № 1. – С. 149-159.
81. Golubina E.V., Lokteva E.S., Majouga A.G., Lobanov M.V., Lunin V.V. Ultradispersed diamond as an excellent support for Pd and Au nanoparticle based catalysts for hydrodechlorination and CO oxidation // *Diamond Relat. Mater.* – 2011. – V. 20, N. 7. – P. 960-964.
82. Shenderova O.A., Gruen D.M. *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications.* – William Andrew Publishing, Norwich, N.Y, 2006. – 620 p.
83. Ho D. *Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine.* – Springer Science & Business Media, 2009. – 286 p.
84. Белякова Л.Д., Ларионов О.Г., Паркаева С.А., Спицын Б.В., Буланова А.В. Исследование химии поверхности ультрадисперсного алмаза методом газовой хроматографии // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – Т. 8, Вып.1. – С. 66–74.
85. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов.* – 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с.
86. Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. High pressure synthesis of diamond in the systems of graphite-sulfate and graphite-hydroxide // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 29, N. 7. – P. 1772-1774.
87. DeVries R.C. Synthesis of diamond under metastable conditions // *Ann. Rev. Mater. Sci.* – 1987. – V. 17. – P. 161-187.
88. Алесковский В.Б. *Химия надмолекулярных соединений.* – СПб.: ЛГУ, 1996. – 256 с.
89. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Развитие работ по химической кристаллизации алмаза в ИФХ РАН. – Сб. *Современные проблемы физической химии.* Изд-во “Граница”, 2005. – С. 350–368.
90. Даниленко В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов // *Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 581-584.

- 
91. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. Диаграмма фазовых состояний углерода и ее учет в расчетах параметров детонации // Хим. физика. – 1986. – Т. 5, № 1. – С. 111.
  92. Baidakova M., Vul' A. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40, N. 20. – P. 6300–6311.
  93. Байдакова М.В., Кукушкина Ю.А., Ситникова А.А., Яговкина М.А., Кириленко Д.А., Соколов В.В., Шестаков М.С., Вуль А.Я., Zousman B., Levinson O. Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, Вып. 8. – С. 1633-1639.
  94. Krüger A., Kataoka F., Ozawa M., Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A.E., Vul A.Y., Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 1722–1730.
  95. Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jager W., Kirste L., Nebel C.E. Size-Dependent Reactivity of Diamond Nanoparticles // ACS Nano. – 2010. – V. 4. – P. 4824–4830.
  96. Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul' A.Y. Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds // Nanosci. Nanotechnol. Lett. – 2011. – V. 3, N. 1. – P. 68–74.
  97. Boudou J.-P., Curmi P.A., Jelezko F., Wrachtrup J. et al. High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds // Nanotechnology. – 2009. – V. 20, N. 23. – P. 235602.
  98. Wang C.X., Liu P., Cui H., Yang G.W. Nucleation and growth kinetics of nanocrystals formed upon pulsed-laser ablation in liquid // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 87. – P. 201913.
  99. Pearce S.R.J., Henley S.J., Claeysens F., May P.W., Hallam K.R., Smith J.A., Rosser K.N. Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface // Diamond Relat. Mater. – 2004. – V. 13, I. 4. – P. 661–665.
  100. Aleksenskiy A.E., Baidakova M.V., Osipov V.Y., Vul' A.Y. Nanodiamonds: applications in biology and nanoscale medicine / Ed. Ho D. – Springer, 2009. – 286 p.
  101. Krueger A., Lang D. Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond // Adv. Funct. Mater. – 2012. – V. 22, I. 5. – P. 890–906.
  102. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. The properties and applications of nanodiamonds // Nat. Nanotechnol. – 2011. – V. 7. – P. 11–23.
  103. Долматов В.Ю., Сущев В.Г., Веретенникова М.В. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов // Сверхтвердые материалы. – 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 23–29.
  104. Yushin G.N., Osswald S., Padalko V.I. et al. Effect of sintering on structure of nanodiamond // Diamond Relat. Mater. – 2005. – V. 14, N. 10. – P. 1721-1729.

- 
105. Витязь П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.
106. Pichot V., Comet M., Fousson E., Baras C., Senger A., Le Normand F., Spitzer D. An efficient purification method for detonation nanodiamonds // *Diamond Relat. Mater.* – 2008. – V. 17, N. 1. – P. 13-22.
107. Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Zabuga V.Y., Tsapyuk G.G., Panova A.N., Bazalii G.A. The effect of surface modification on thermal stability of nanodiamonds // *J. Superhard Mater.* – 2008. – V. 30, N. 5. – P. 305-310.
108. Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N. Direct sector field ICP-MS determination of metal impurities in detonation nanodiamond // *Carbon.* – 2013. – V. 60. – P. 326-334.
109. Volkov D.S., Proskurnin M.A., Korobov M.V. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy // *Carbon.* – 2014. – V. 74. – P. 1–13.
110. Spitsyn B.V., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Karpukhina T.A., Serebryakova N.V., Kulakova I.I., Melnik N.N. Purification and Functionalization of Nanodiamond // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Gruen D., Shenderova O.A., Vul' A.Ya.. – Springer, Netherlands, 2005. – P. 241-252.
111. Кощеев А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).* – 2008. – Т. 52, № 5. – С. 88-96.
112. Губаревич Т.М., Костюкова Н.М., Сатаев Р.Р., Фомина Л.В. Исследование микропримесного состава ультрадисперсного алмаза // *Сверхтвердые материалы.* – 1991. – Т. 5. – С. 30-34.
113. Верещагин А.Л. Свойства детонационных наноалмазов. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2005. – 134 с.
114. Долматов В.Ю., Губаревич Т.М., Сатаев Р.Р. // В кн. Докл. V Всесоюзн. совещ. по детонации. Красноярск. – 1991. – Т. 1. – С.135.
115. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *Успехи физических наук.* – 1998. – Т. 168, № 1. – С. 55–83.
116. Aleksenskii A.E., Baidakova M.V., Vul' A.Ya. et all. The structure of diamond nanoclusters // *Phys. Solid State.* – 1999. – V. 41. – P. 668–672.
117. Vul' A.Ya. Proc. Of NATO Advanced Research Workshop «Innovative superhard materials and sustainable coating». Kyiv (Ukraine). – 2004. – P. 29.

- 
118. Алексенский А.Е., Байдакова А.Е., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И. Структура алмазного кластера. // Физика твердого тела. – 1991. – Т. 41. – С. 740-743.
119. Долматов В.Ю. К вопросу о строении кластера детонационного наноалмаза. // Сверхтвердые материалы. – 2005. – Т. 1. – С.28-32.
120. Vidali G., Cole M.W., Weinberg W.H., Steele W.H. Helium as a probe of the {111} surface of diamond // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V.51. – P. 118–121.
121. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение. // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 4. – С. 375-397.
122. Shergold H.L., Hartley C.J. The surface chemistry of diamond // Int. J. Miner. Process. – 1982. – V. 9, N. 3. – P. 219–233.
123. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 33, Вып. 4. – С. 621–628.
124. Osswald S., Yushin G., Mochalin V., Kucheyev S.O., Gogotsi Y.. Control of  $sp^2/sp^3$  carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – V. 128, N. 35. – P. 11635-11642.
125. Jiang T., Xu K. FTIR study of ultradispersed diamond powder synthesized by explosive detonation // Carbon. – 1995. – V. 33, N. 12. – P. 1663-1671.
126. Cataldo F., Koscheev A.P. A Study on the Action of Ozone and on the Thermal Stability of Nanodiamond // Fuller. Nanotub. Car. N. – 2003. – V. 11, N. 3. – P. 201 -218.
127. Dandekar A., Baker R.T.K., Vannice M.A. Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS // Carbon. – 1998. – V. 36, N. 12. – P. 1821-1831.
128. Mironov E., Koretz A., Petrov E. Detonation synthesis ultradispersed diamond structural properties investigation by infrared absorption // Diamond Relat. Mater. – 2002. – V. 11, N. 3-6. – P. 872-876.
129. Жуков А.Н., Гареева Ф.Р., Алексенский А.Е., Вуль А.Я. Поверхностный заряд частиц детонационного наноалмаза в водных растворах простых 1-валентных электролитов // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 72, № 5. – С. 635-642.
130. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства модифицированных порошков детонационного наноалмаза по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 2. – С. 283-292.

- 
131. Saini G., Jensen D.S., Wiest L.A., Vail M.A., Dadson A., Lee M.L., Shutthanandan V., Linford M.R.. Core-Shell Diamond as a Support for Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography // *Anal. Chem.* – 2010. – V. 82. – P. 4448–4456.
132. Giammarco J., Mochalin V.N., Haeckel J., Gogotsi Yu. The adsorption of tetracycline and vancomycin onto nanodiamond with controlled release // *J. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 468. – P. 253–261.
133. Turcheniuk K., Mochalin V.N. Adsorption behavior and reduction of copper (II) acetate on the surface of detonation nanodiamond with well defined surface chemistry // *Carbon.* – 2016. – V. 109. – P. 98–105.
134. Nesterenko P.N., Fedyanina O.N., Volgin Y.V., Jones P. Ion chromatographic investigation of the ion-exchange properties of microdisperse sintered nanodiamonds // *J. Chromatogr. A.* – 2007. – V. 1155. – P. 2–7.
135. Федянина О.Н., Нестеренко П.Н. Закономерности хроматографического удерживания фенолов на микродисперсном спеке детонационных наноалмазов в водно-органических элюентах // *Журнал физической химии.* – 2010. – Т. 84, № 3. – С. 550–554.
136. Chiganova G.A. Study of Surface Properties of Ultrafine Diamonds // *Kolloidnyi Zhurnal.* – 1994. – V. 56. – P. 266–272.
137. Buchatskaya Y., Romanchuk A., Yakovlev R., Shiryaev A., Kulakova I., Kalmykov S. Sorption of actinides onto nanodiamonds. // *Radiochim. Acta.* – 2015. – V. 103. – P. 205–211.
138. Sakurai H., Ebihara N., Osawa E., Takahashi M., Fujinami M., Oguma K.. Adsorption characteristics of a nanodiamond for oxoacid anions and their application to the selective preconcentration of tungstate in water samples // *Anal. Sci.* – 2006. – V. 22. – P. 357–362.
139. Peristyuy A., Paull B., Nesterenko P.N. Ion-exchange properties of microdispersed sintered detonation nanodiamond // *Adsorption.* – 2016. – V. 22. – P. 371–383.
140. Березовский В.М. Химия витаминов. – М.: Пищепромиздат, 1959. – 315 с.
141. Мельситова И.В. Качество и безопасность продуктов питания: пособие. В 2 ч. Ч. 1. Качество продуктов питания. – Минск: БГУ, 2014. – 183 с.
142. Blake C.J. Analytical procedures for water-soluble vitamins in foods and dietary supplements: a review // *Anal Bioanal Chem.* – 2007. – V. 389. – P. 63–76.
143. ГОСТ 24556-89 Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витамина С. – Москва: Стандартинформ, 2003. – 11 с.
144. ГОСТ Р 52690-2006 Продукты пищевые. Вольтамперометрический метод определения массовой концентрации витамина С. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 12 с.

- 
145. ГОСТ 25999-83 Продукты переработки плодов и овощей. Методы определения витаминов В<sub>1</sub> и В<sub>2</sub>. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 8 с.
  146. ГОСТ 32042-2012 Премиксы. Методы определения витаминов группы В. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 21 с.
  147. ГОСТ Р 50479-93 Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения содержания витамина РР. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 5 с.
  148. ГОСТ Р 54635-2011 Продукты пищевые функциональные. Метод определения витамина А. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 11 с.
  149. ГОСТ Р 54634-2011 Продукты пищевые функциональные. Метод определения витамина Е. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 12 с.
  150. ГОСТ Р 54637-2011 Продукты пищевые функциональные. Метод определения витамина D<sub>3</sub>. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 12 с.
  151. Ball G.F.M. Vitamins in foods, analysis, bioavailability and stability. – CRC Press, Taylor&Francis Group, 2005. – 824 p.
  152. Analytical Methods Committee. Determination of thiamine and riboflavin in pet foods and animal feedingstuffs // Analyst. – 2000. – V. 125. – P. 353–360.
  153. Ndaw S., Bergaentzleé M., Aoudé-Werner D., Hasselmann C. Enzymatic extraction procedure for the liquid chromatographic determination of niacin in foodstuffs // Food Chem. – 2002. – V. 78. – P. 129–134.
  154. Jedlička A., Klimeš J. Determination of Water- and Fat-Soluble Vitamins in Different Matrices Using High-Performance Liquid Chromatography // Chem. Pap. – 2005. – V. 59, I. 3. – P. 202-222.
  155. Luque-García J.L., Luque de Castro M.D. Extraction of fat-soluble vitamins // J. Chromatogr. A. – 2001. – V. 935. – P. 3–11.
  156. Arella F., Lahely S., Bourguignon J.B., Hasselmann C. Liquid chromatographic determination of vitamins В<sub>1</sub> and В<sub>2</sub> in foods. A collaborative study // Food Chem. – 1996. – V. 56. – P. 81–86.
  157. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе // Российский Химический Журнал. – 2005. – Т. 49, № 2. – С. 6–10.
  158. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
  159. Perretti G., Marconi O., Montanari L., Fantozzi P. Fat-Soluble Vitamin Extraction by Analytical Supercritical Carbon Dioxide // JAOCS. – 2003. – V. 80. – P. 629–633.

- 
160. De Leenheer A.P., Nelis H.J., Lambert W.E., Bauwens R.M. Chromatography of fat-soluble vitamins in clinical chemistry // *J. Chromatogr.* – 1988. – V. 429. – P. 3-58.
161. Chase G.W.Jr., Landen W.O., Eitenmiller R.R., Soliman A.G.M. Liquid chromatographic determination of thiamine, riboflavin, and pyridoxine in infant formula // *J. AOAC Int.* – 1992. – V. 75. – P. 561–565.
162. Woollard D.C., Indyk H.E. Rapid Determination of Thiamine, Riboflavin, Pyridoxine, and Niacinamide in Infant Formulas by Liquid Chromatography // *J. AOAC Int.* – 2002. – V. 85. – P. 945–951.
163. Genestar C., Grases F. Determination of Vitamin A in Pharmaceutical Preparations by High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection // *Chromatographia.* – 1995. – V. 40. – P. 143-146.
164. Вострикова О.М., Смольская Е.Л., Егуткин Н.Л. Особенности экстракции витамина В<sub>12</sub> *n*-крезолом // *Журнал прикладной химии.* – 1991. – Т. 64, № 10. – С. 2202-2205.
165. Смольская Е.Л., Вострикова О.М., Егуткин Н.Л. Синергентные смеси для экстракции витамина В<sub>12</sub> из водных растворов // *Журнал прикладной химии.* – 1993. – Т. 66, № 3. – С. 686-689.
166. Мокшина Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2007. – 246 с.
167. Пат. № 2361202 РФ. Способ определения аскорбиновой кислоты в водном растворе / Мокшина Н.Я., Ерина О.В., Пахомова О.А., Шаталов Г.В. Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008121427/04; заявл. 27.05.2008; опубл. 10.07.2009. Бюл. № 19. – 5 с.
168. Пат. № 2374642 РФ. Способ определения никотиновой кислоты в водном растворе / Мокшина Н.Я., Ерина О.В., Пахомова О.А., Шаталов Г.В. Воронеж. гос. технол. акад. – № 2008121413/04; заявл. 27.05.2008; опубл. 27.11.2009. Бюл. № 33. – 5 с.
169. Коренман Я.И., Мокшина Н.Я., Зыков А.В. Экстракционное разделение и спектрофотометрическое определение витаминов группы В в бинарных смесях // *Химическая технология.* – 2010. – Т. 5. – С. 288-291.
170. Кожанова Л.А., Федорова Г.А., Барам Г.И. Определение водо- и жирорастворимых витаминов в поливитаминных препаратах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Журнал аналитической химии.* – 2002. – Т. 57, № 1. – С. 49-54.
171. Руденко А.О., Карцова Л.А. Выявление возможностей сорбента Purosep-200 на основе сверхсшитого полистирола при анализе водо- и жирорастворимых витаминов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9, Вып. 6. – С. 776-773.

- 
172. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. – М.: Отдел оперативной печати и информации Химического факультета МГУ, 2007. – 204 с.
173. Steinhart H., Biernoth G. Can Food Quality be Enhanced by Chromatography? // *Chromatographia*. – 1997. – V. 45. – P. 11-17.
174. Комарова Н.В. Использование твердофазной экстракции при определении афлатоксина в молоке методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т. 55, № 10. – С. 1033 – 1037.
175. Сапрыкин Л.В., Сапрыкина Л.В. Методология аналитического применения твердофазной экстракции // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2007. – Т. 7, Вып. 3. – С. 397 – 426.
176. Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2004. – Т. 4, Вып. 1. – С. 5–28.
177. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – СПб.: Анатолия, 2002. – 755 с.
178. Augusto F., Hantao L.W., Mogollón N.G.S., Braga S.C.G.N. New materials and trends in sorbents for solid-phase extraction // *Trends Anal. Chem.* – 2012. – V. 43. – P. 14-23.
179. Xu H., Jia L. Capillary liquid chromatographic analysis of fat-soluble vitamins and  $\beta$ -carotene in combination with in-tube solid-phase microextraction // *J. Chromatogr. B*. – 2009. – V. 877. – P. 13–16.
180. Kataoka H., Ishizaki A., Nonaka Y., Saito K. Developments and applications of capillary microextraction techniques // *Anal. Chim. Acta*. – 2009. – V. 655. – P. 8–29.
181. Baltussen E., Sandra P., David F., Cramers C. Stir-bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles // *J Microcolumn. Sep.* – 1999. – V. 11. – P. 737–747.
182. Mehdinia A., Ovais M. Aziz-Zanjani. Recent advances in nanomaterials utilized in fiber coatings for solid-phase microextraction // *Trends Anal. Chem.* – 2013. – V. 42. – P. 205-215.
183. Picó Y., Fernández M., Ruiz M.J., Font G. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment // *J. Biochem. Biophys. Methods*. – 2007. – V. 70. – P. 117–131.
184. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. – 2-е изд. – М.: Высш.шк., 2002. – 351 с.



- 
185. Дмитриенко С.Г., Смирнова С.В., Хатунцева Л.Н., Торочешникова И.И. Методы разделения и концентрирования. Методическое пособие для студентов химического факультета. – Изд. МГУ, Химфак Москва, 2008. – 197 с.
186. Корольков В.В., Кочетова М.В., Ларионов О.Г., Емелина С.В. Изучение сорбционных свойств пористого дисперсного алмаза методом ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, Вып. 3. – С. 507-512.
187. Chen L.X., Xu S.F., Li J.H. Recent advances in molecular imprinting technology 13. Current status, challenges and highlighted applications // Chem. Soc. Rev. – 2011. – V. 40. – P. 2922–2942.
188. Li J.H., Wen Y.Y., Chen L.X.. Advances of molecularly imprinted polymers for 15. Solid phase extraction // Chin. J. Chromatogr. – 2013. – V. 31. – P. 181–184.
189. Tian J., Xu J., Zhu F., Lu T., Su C., Ouyang G. Application of nanomaterials in sample preparation // J. Chromatogr. A. – 2013. – V. 1300. – P. 2-16.
190. Erdoğan H., Yalçinkaya Ö., Türker A.R. Determination of inorganic arsenic species by hydride generation atomic absorption spectrometry in water samples after preconcentration/separation on nano ZrO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by solid phase extraction // Desalination. – 2011. – V. 280. – P. 391-396.
191. Gopidas K.R., Whitesell J.K., Fox M.A. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of a Palladium-Nanoparticle-Cored Dendrimer // Nano Lett. – 2003. – V. 3. – P. 1757-1760.
192. Fabris L., Dante M., Nguyen T.-Q., Tok J.B.-H., Bazan G.C. SERS Aptatags: New Responsive Metallic Nanostructures for Heterogeneous Protein Detection by Surface Enhanced Raman Spectroscopy // Adv. Funct. Mater. – 2008. – V. 18. – P. 2518-2525.
193. Ouyang G., Vuckovic D., Pawliszyn J. Nondestructive Sampling of Living Systems Using in Vivo Solid-Phase Microextraction // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. – P. 2784-2814.
194. Ulman A. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir–Blodgettto Self-Assembly. – Academic Press, Boston, MA, 1991. – 442 p.
195. Wang H.Y., Wilson W.B., Campiglia A.D. Using gold nanoparticles to improve the recovery and the limits of detection for the analysis of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in urine samples // J. Chromatogr. A. – 2009. – V. 1216. – P. 5793-5799.
196. Wang Y., Campiglia A.D. Direct determination of benzo[a]pyrene in water samples by a gold nanoparticle-based solid phase extraction method and laser-excited time-resolved Shpol'skii spectrometry// Talanta. – 2010. – V. 83. – P. 233-240.

- 
197. Khajeh M., Sanchooli E. Silver Nanoparticles as a New Solid-Phase Adsorbent and Its Application to Preconcentration and Determination of Lead from Biological Samples // *Biol. Trace Elem. Res.* – 2011. – V. 143. – P. 1856-1869.
198. Shrivastava K., Wu H.F. Modified Silver Nanoparticle as a Hydrophobic Affinity Probe for Analysis of Peptides and Proteins in Biological Samples by Using Liquid–Liquid Microextraction Coupled to AP-MALDI-Ion Trap and MALDI-TOF Mass Spectrometry // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80. – P. 2583-2592.
199. Lima G.F., Ohara M.O., Clausen D.N., Nascimento D.R., Ribeiro E.S., Segatelli M.G., Bezerra M.A., Tarley C.R.T. Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/titanium oxide grafted silica matrix and FAAS // *Microchim. Acta.* – 2012. – V. 178. – P. 61-64.
200. Costa L.M., Ribeiro E.S., Segatelli M.G., Nascimento D.R.D., Oliveira F.M.D., Tarley C.R.T. Adsorption studies of Cd(II) onto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixed oxide dispersed on silica matrix and its on-line preconcentration and determination by flame atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2011. – V. 66. – P. 329-337.
201. García-Ruiz S., Petrov I., Vassileva E., Quérel C.R. Cadmium determination in natural waters at the limit imposed by European legislation by isotope dilution and TiO<sub>2</sub> solid-phase extraction // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2011. – V. 401. – P. 2785-2792.
202. Wang D., Wang Q.T., Zhang Z.M., Chen G.N. Octadecyltrimethoxysilane functionalized ZnO nanorods as a novel coating for solid-phase microextraction with strong hydrophobic surface // *Analyst.* – 2012. – V. 137. – P. 4295-4301.
203. Alizadeh R., Najafi N.M., Kharrazi S. A New Solid Phase Micro Extraction for Simultaneous Head Space Extraction of Ultra Traces of Polar and Non-Polar Compounds // *Anal. Chim. Acta.* – 2011. – V. 689. – P. 117-121.
204. Liu Q., Shi J.B., Zeng L.X., Wang T., Cai Y.Q., Jian G.B. Application of graphene in analytical sample preparation // *J. Chromatogr. A.* – 2012. – V. 37. – P. 1-11.
205. Zhang H., Low W.P., Lee H.K. Evaluation of sulfonated graphene sheets as sorbent for micro-solid-phase extraction combined with gas chromatography–mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* – 2012. – V. 1233. – P. 16-21.
206. Stoller M.D., Park S.J., Zhu Y.W., An J.H., Ruoff R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // *Nano Lett.* – 2010. – V. 22, I. 35. – P. 3406-3924.
207. Valcárcel M., Cárdenas S., Simonet B.M. Role of Carbon Nanotubes in Analytical Science // *Anal. Chem.* – 2007. – V. 79. – P. 4788-4797.

- 
208. Shao D., Sheng G., Chen C., Wang X., Ngatsu M. Removal of polychlorinated biphenyls from aqueous solutions using  $\beta$ -cyclodextrin grafted multiwalled carbon nanotubes // *Chemosphere*. – 2010. – V. 79. – P. 679-685.
209. Liang X., Liu S., Liu H., Liu X., Jiang S. Layer-by-Layer self-assembled multi-walled nanotubes/silica microsphere composites as stationary phase for high-performance liquid chromatography // *J. Sep. Sci.* – 2010. – V. 33. – P. 3304-3312.
210. El-Sheikh A.H., Al-Jafari M.K., Sweileh J.A. Solid phase extraction and uptake properties of multi-walled carbon nanotubes of different dimensions towards some nitro-phenols and chloro-phenols from water // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* – 2012. – V. 92. – P. 190-209.
211. Lucena R., Simonet B.M., Cardenas S., Valcarcel M. Potential of nanoparticles in sample preparation // *J. Chromatogr. A.* – 2011. – V. 1218. – P. 620-637.
212. Gallego M., Pena Y.P.D., Valcarcel M. Fullerenes as sorbent materials for metal preconcentration // *Anal. Chem.* – 1994. – V. 66. – P. 4074-4078.
213. Serrano A., Gallego M. Fullerenes as sorbent materials for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene isomers preconcentration // *J. Sep. Sci.* – 2006. – V. 29. – P. 33-40.
214. Jurado-Sanchez B., Ballesteros E., Gallego M. Fullerenes for aromatic and non-aromatic N-nitrosamines discrimination // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – P. 1200-1205.
215. Saini G., Wiest L.A., Herbert D. C<sub>18</sub>, C<sub>8</sub>, and perfluoro reversed phases on diamond for solid-phase extraction // *J. Chromatogr. A.* – 2009. – V. 1216. – P. 3587-3593.
216. Mochalin V.N., Pentecost A., Li X.-M., Neitzel I., Nelson M., Wei C., He T., Guo F., Gogotsi Y. Adsorption of Drugs on Nanodiamond: Towards Development of a Drug Delivery Platform // *Mol. Pharmaceutics*. – 2013. – V. 10, I. 10. – P. 3728-3735.
217. Власова И.В., Масякова Е.Н., Богданова Л.А., Пермякова Н.Ю. Определение водорастворимых витаминов в премиксах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Завод. лаб. Диагностика материалов*. – 2007. – Т. 73, № 9. – С. 25-27.
218. Gatti R., Gioia M.G. Liquid chromatographic determination with fluorescence detection of B<sub>6</sub> vitamins and riboflavin in milk and pharmaceuticals // *Anal Chim Acta*. – 2005. – V. 538. – P. 135-141.
219. Choi Y.J., Jang J.H., Park H.K., Park K.S., Koo Y.E. Determination of Pantothenic acid in Fortified Foods by HPLC // *J Korean Soc Food Sci Nutr*. – 2004. – V. 33. – P. 381-385.
220. Blanco D., Sánchez L.A., Gutiérrez M.D. Determination of Water Soluble Vitamins By Liquid Chromatography with Ordinary and Narrow-Bore Columns // *J. Liq. Chromatogr.* – 1994. – V. 17, I. 7. – P. 1525-1539.

- 
221. Saccani G., Tanzi T., Mallozzi S., Cavalli S. Determination of niacin in fresh and dry cured pork products by ion chromatography: experimental design approach for the optimisation of nicotinic acid separation // *Food Chem.* – 2005. – V. 92. – P. 373–379.
222. Moreno P., Salvado V. Determination of eight water- and fat-soluble vitamins in multi-vitamin pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 870. – P. 207–215.
223. Островской Ю.М. Экспериментальная витаминология. – Минск, 1979. – С. 18-53.
224. Филимонов В.Н., Сирицо С.И., Макрушин Н.А. Особенности хроматографического разделения водорастворимых витаминов в изократической ОФ ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2006. – Т. 6, Вып. 2. – С. 1-20.
225. Heudi O., Kilinc T., Fontannaz P. Separation of water-soluble vitamins by reversed-phase high performance liquid chromatography with ultra-violet detection: Application to polyvitaminated premixes // *J. Chromatogr. A.* – 2005. – V. 1070, I. 1–2. – P. 49–56.
226. Мочалова В.С., Брыкина Г.Д., Шпигун О.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография водорастворимых витаминов на модифицированных сорбентах // *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия.* – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 206-209.
227. Doherty R.F., Beecher G.R. A Method for the Analysis of Natural and Synthetic Folate in Foods // *J. Agric. Food Chem.* – 2003. – V. 51. – P. 354–361.
228. Thomas P.M., Flanagan V.P., Pawlosky R.J. Determination of 5-Methyltetrahydrofolic Acid and Folic Acid in Citrus Juices Using Stable Isotope Dilution–Mass Spectrometry // *J Agric Food Chem.* – 2003. – V. 51. – P. 1293–1296.
229. Nilsson C., Johansson M., Yazynina E., Stralsjo L., Jastrebova J. Solid-phase extraction for HPLC analysis of dietary folates // *Eur Food Res Technol.* – 2004. – V. 219. – P. 199–204.
230. Straljo L., Ahlin H., Witthöft C.M., Jastrebova J. Folate determination in Swedish berries by radioprotein-binding assay (RPBA) and high performance liquid chromatography (HPLC) // *Eur Food Res Technol.* – 2003. – V. 216. – P. 264–269.
231. Iwase H. Determination of vitamin D<sub>2</sub> in emulsified nutritional supplements by solid-phase extraction and column-switching high-performance liquid chromatography with UV detection // *J. Chromatogr. A.* – 2000. – V. 881. – P. 189–196.
232. Gatti R., Gioia M.G., Cavrini V. Analysis and stability study of retinoids in pharmaceuticals by LC with fluorescence detection // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2000. – V. 23. – P. 147–159.
233. Shimizu M., Iwasaki Y., Ishida H., Yamada S. Determination of 25-hydroxyvitamin D<sub>3</sub> in human plasma using a non-radioactive tetranorvitamin D analogue as an internal standard // *J. Chromatogr. B.* – 1995. – V. 672. – P. 63-71.

- 
234. Nagar A.F., Madsen L., Wales L., Bradford H.B. Reversed-phase liquid chromatographic determination of vitamin D in milk // *J. AOAC Int.* – 1994. – V. 77. – P. 1047-1051.
235. Свеженцова А.А., Давиденко Н.К., Власова Н.Н. и др. Адсорбция витамина В<sub>6</sub> на высокодисперсном кременеземе // *Журнал физической химии.* – 1993. – Т. 67, № 6. – С. 1242 – 1245.
236. Ставинская О.Н., Лагута И.В. Свойства кремнезем-желатиновых композитов // *Журнал физической химии.* – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1158–1162.
237. Ставинская О.Н. Адсорбционные свойства высокодисперсных кремнеземов с частично гидрофобизованной поверхностью // *Журнал физической химии.* – 2006. – Т.80, № 8. – С. 1482–1485.
238. Rizzolo A., Baldo C., Polesello A. Application of high-performance liquid chromatography to the analysis of niacin and biotin in Italian almond cultivars // *J. Chromatogr.* – 1991. – V. 553. – P. 187-192.
239. La Croix D.E., Wolf W.R., Chase G.W. Determination of Niacin in Infant Formula by Solid-Phase Extraction/Liquid Chromatography: Peer-Verified Method Performance–Interlaboratory Validation // *J. AOAC Int.* – 2002. – V. 85. – P. 654–664.
240. Pakin C., Bergaentzlé M., Hubscher V., Aoudé-Werner D., Hasselmann C. Fluorimetric determination of pantothenic acid in foods by liquid chromatography with post-column derivatization // *J Chromatogr A.* – 2004. – V. 1035. – P. 87–95.
241. Xue X., You J., He P. Simultaneous Determination of Five Fat-Soluble Vitamins in Feed by High-Performance Liquid Chromatography Following Solid-Phase Extraction // *J. Chromatogr. Sci.* – 2008. – V. 46. – P. 345-350.
242. Chatzimichalakis P.F., Samanidou V.F., Papadoyannis I.N. Development of a validated liquid chromatography method for the simultaneous determination of eight fat-soluble vitamins in biological fluids after solid-phase extraction // *J. Chromatogr. B.* – 2004. – V. 805. – P. 289–296.
243. Blanco D., Fernández M. P., Gutiérrez M. D. Simultaneous determination of fat-soluble vitamins and provitamins in dairy products by liquid chromatography with a narrow-bore column // *Analyst.* – 2000. – V. 125. – P. 427–431.
244. Barros A.I.R.N.A., Silva A.P., Gonçalves B., Nunes F.M. A fast, simple, and reliable hydrophilic interaction liquid chromatography method for the determination of ascorbic and isoascorbic acids // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 396. – P. 1863-1875.

- 
245. Drivelos S., Dasenaki M.E., Thomaidis N.S. Determination of isoascorbic acid in fish tissue by hydrophilic interaction liquid chromatography–ultraviolet detection // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – V. 397. – P. 2199-2210.
246. Tai A., Gohda E. Determination of ascorbic acid and its related compounds in foods and beverages by hydrophilic interaction liquid chromatography // *J. Chromatogr. B.* – 2007. – V. 853. – P. 214-220.
247. Karatapanis A.E., Fiamegos Y.C., Stalikas C.D. HILIC separation and quantitation of water-soluble vitamins using diol column // *J. Sep. Sci.* – 2009. – V. 32. – P. 909-917.
248. Karatapanis A.E., Fiamegos Y.C., Stalikas C.D. Study of the Behavior of Water-Soluble Vitamins in HILIC on a Diol Column // *Chromatographia.* – 2010. – V. 71. – P. 751-759.
249. Yang Y., Boysen R.I., Hearn M.T.W. Selectivity differences of water-soluble vitamins separated on hydrophilic interaction stationary phases // *J. Sep. Sci.* – 2013. – V. 36. – P. 1897–1903.
250. Золотов Ю.А. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.: Высшая школа, 2002. – 410 с.
251. PubChem Compound (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>).
252. Осипов О.А., Минкин В.И. Справочник по дипольным моментам. – М.: Высшая школа, 1965. – С. 90-125.
253. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.В. – М.-Л.: Химия, Т. 3, 1966. – С. 85-105.
254. Панкратов А.Н., Учаева И.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Корреляции основности замещенных анилинов с газофазным сродством к протону // *Журнал структурной химии.* – 2001. – Т. 42, № 5. – С. 884-892.
255. Kamlet M.J., Abboud J.-L.M., Abraham M.H., Taft R.W. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters,  $\pi^*$ ,  $\alpha$ , and  $\beta$ , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation // *J. Org. Chem.* – 1983. – V. 48. – P. 2877-2887.
256. Abraham M.H., Whiting G.S., Doherty R.M., Shuely W.J. Hydrogen bonding XVI. A new solute solvation parameter,  $\pi_2^H$ , from gas chromatographic data // *J. Chromatogr.* – 1991. – V. 587. – P. 213-228.
257. Abraham M.H., Chadha H.S., Leitao R.A.E., Mitchell R.C. et al. Determination of solute lipophilicity, as log P (octanol) and log P (alkane) using poly(styrene-divinylbenzene) and immobilized artificial membrane stationary phases in reversed-phase high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1997. – V. 766. – P. 35-47.

- 
258. Barrón D., Pascual J.A., Segura J., Barbosa J. Prediction of LC Retention of Steroids Using Solvatochromic Parameters // *Chromatographia*. – 1995. – V. 41. – P. 573-580.
259. Eltekov Ya. A. Dependence of capacity coefficient on binary elutriator composition // *Zh. Fiz. Khim.* – 1991. – V. 65. – P. 2573-2578.
260. 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.
261. Dolmatov V.Yu., Vehanen A., Myllymäki V., Rudometkin K.A., Panova A.N., Korolev K.M., Shpadkovskaya T.A. Purification of Detonation Nanodiamond Material Using High-Intensity Processes. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – V. 86, I. 7. – P. 1036–1045.
262. Пат. № 2064432 РФ. Способ получения чистого гидроксида калия / Каннель М.З., Коноплев Е.В., Шестеркин И.А., Никитин А.А., Калач Е.Р., Собянин В.Д., Скворцов В.В., Фирсов В.П., Савченко Ю.А., Перминов Г.А., Кичанов В.П., Добровольский В.А. Березниковское производственное объединение "Сода" им. В.И. Ленина – № С01D1/04; заявл. 09-02.09.1992; опубл. 27.07.1996. – 4 с.
263. Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова. метод. разработ. – Москва, 2006. – 55 с.
264. Kamat P.V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. 106, I. 32. – P. 7729-7744.
265. Mitev D.P., Townsend A.T., Paull B., Nesterenko P.N. Microwave-assisted purification of detonation nanodiamond. // *Diamond Relat. Mater.* – 2014. – V. 48. – P. 37–46.
266. Лошин А.А., Глазков Е.С., Затираха А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Хроматографические свойства анионообменников на основе силикагеля, поверхностно модифицированных полиэтиленимином. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, Вып. 3. – С. 390-403.
267. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
268. Родин И.А., Смоленков А.Д., Шпак А.В., Шпигун О.А.. Ионохроматографическое определение констант ионного обмена алифатических гидразинов и аминов на сульфокатионообменниках на основе силикагеля // *Журнал физической химии.* – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 466-472.

- 
269. 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.
270. 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.
271. Lanin S.N., Ledenkova M.Yu., Nikitin Yu.S. Chromatographic study of adsorption from binary and ternary solutions // *Russ. Chem. Bull.* – 2001. – V. 50. – P. 228-232.
272. Lanin S.N., Ledenkova M.Yu., Nikitin Yu.S. Influence of the concentration of adsorbate and modifier in the mobile phase on retention in high-performance liquid // *J. Chromatogr. A.* – 1998. – V. 797. – P. 3-9.
273. Lanin S.N., Nikitin Yu.S. Prediction of retention in HPLC - displacement model // *J. Anal. Chem.* – 1991. – V. 46. – P. 1083-1090.
274. Lanin S.N., Nikitin Yu.S. Molecular interactions in liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1991. – V. 537. – P. 33-49.
275. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: в 4-х частях. Ч.2. 3-е изд., испр. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
276. Habboush A.E., Al-Bazi S.J.S. Gas Liquid Chromatographic Study of the “Ortho-Effect” of Phenols // *J. Chromatogr. Sci.* – 1978. – V. 16. – P. 296-302.
277. Верещагин А.Н. Поляризуемость молекул. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
278. Peristyuy A.A., Fedyanina O.N., Paull B., Nesterenko P.N. Diamond based adsorbents and their application in chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2014. – V. 1357. – P. 68-86.
279. Reichardt C. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators // *Chem. Rev.* – 1994. – V. 94. – P. 2319-2358.
280. Sharipov D.D., Egorov D.L., Chachkov D.V. Molecular structure of nitrobenzene and a series of its monofunctional derivatives in gaseous state // *Butlerov Comm.* – 2008. – V. 14. – P.46-51.
281. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. – М.: Химия, 1976. – 216 с.
282. Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 792 с.
283. Krug R.R., Hunter W.G., Grieger-Block R.A. Enthalpy-Entropy Compensation: An Example of the Misuse of Least Squares and Correlation Analysis / edit by Bruce R. Kowalski,



- 
- Chemometrics: Theory and Application. American Chemical Society. – 1977. – V. 52. Chapter 10. – P. 192-218.
284. Hearn M.T.W., Grego B. High-performance liquid chromatography of amino acids, peptides and proteins: XL. Further studies on the role of the organic modifier in the reversed-phase high-performance liquid chromatography of polypeptides. Implications for gradient optimization // *J. Chromatogr.* – 1983. – V. 255. – P. 125-136.
285. Ланин С.Н., Ланина Н.А., Никитин Ю.С. Влияние ассоциации молекул сорбента и модификатора в подвижной фазе на удерживание в высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Журнал физической химии.* – 1995. – Т. 69. – С. 2045-2051.
286. Melander W., Campbel D.E., Horvath Cs. Enthalpy-entropy compensation in reversed-phase chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 1978. – V. 158, I. 1. – P. 215-225.
287. Яшкина Е.А., Васильева Е.Н., Светлов Д.А., Яшкин С.Н. Термодинамика адсорбции и закономерности удерживания алкиланилинов на графитоподобном адсорбенте Нуресcarb в условиях ВЭЖХ // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2012. – Т. 12, Вып. 3. – С. 453-464.
288. <http://www.chemicalize.org/>
289. 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, Вып. 3. – С. 397-405.
290. 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, Вып. 2. – С. 179-195.
291. <http://www.phenomenex.com/>
292. Timin A., Rummyantsev E., Lanin S. et al. Preparation and surface properties of mesoporous silica particles modified with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a potential adsorbent for bilirubin removal // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – V. 147, N. 3. – P. 673-683.
293. Павлова Л.А., Цюрупа М.П., Даванков В.А. и др. Использование сверхсшитых полистирольных сорбентов для очистки технологических растворов сульфата аммония производства капролактама // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2009. – Т. 9, Вып. 1. – С. 89-98.
294. Davankov V.A., Sychov C.S., Ilyin M.M. et al. Hypercrosslinked polystyrene as a novel type of high-performance liquid chromatography column packing material. Mechanisms of retention // *J. Chromatogr. A.* – 2003. – V. 987. – P. 67-75.

## Приложение

ПМДН-2 обработан  $3 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$

ПМДН-5 обработан  $1,5 \cdot 10^{-5}$  М  $\text{NH}_4\text{OH}$

подвижная фаза (ПФ):  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30 и 30:70 об. %.

**Параметры, приведенные далее в таблицах:**

$\ln k$  – логарифм фактора удерживания сорбата

MR – молекулярная рефракция, моль/см<sup>3</sup>

pKa<sub>1</sub> – показатель константы кислотности

pK<sub>вн+</sub> – показатель константы кислотности сопряженной кислоты

logP – логарифм фактора гидрофобности

V – молекулярный объем, Å<sup>3</sup>

μ – дипольный момент молекулы, Д

α – поляризуемость. Å<sup>3</sup>

s<sub>i</sub> – стандартное отклонение для параметра

R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации

r – множественный коэффициент корреляции

s – стандартное отклонение

F-расп – критерий Фишера

t-стат. – критерий Стьюдента

p-знач – вероятность наблюдения t-статистики

### Производные фенола

Таблица 1.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	MR	pKa <sub>1</sub>	logP	V	μ	α
фенол	0.631	27.75	9.79	1.46	90.52	1.4	11.07
гидрохинон	0.668	29.45	9.85	0.59	99.03	0	11.71
резорцин	0.668	29.45	9.2	0.8	99.01	1.53	11.71
пирокатехин	0.663	29.45	9.26	0.88	99.01	2.58	11.71
<i>m</i> -нитрофенол	0.747	35.08	8.16	2	101.47	3.9	12.91
<i>n</i> -нитрофенол	0.723	35.08	6.96	1.91	113.43	5.05	12.91
<i>o</i> -нитрофенол	0.747	35.08	7.04	1.79	113.53	3.1	12.91

Таблица 1.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	MR	pKa <sub>1</sub>	logP	V	μ	α
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
MR	0.980	1.000					
pKa <sub>1</sub>	-0.873	-0.931	1.000				
logP	0.719	0.794	-0.777	1.000			
V	0.815	0.854	-0.931	0.517	1.000		
μ	0.720	0.817	-0.855	0.822	0.681	1.000	
α	0.984	0.993	-0.917	0.720	0.872	0.793	1.000

Таблица 1.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
logP	k	0.06	0.024	0.517	0.719	0.03	5.36	2.31	0.07
	b	0.6	0.03					17.36	1.2*10 <sup>-5</sup>
μ	k	0.02	0.008	0.518	0.720	0.03	5.38	2.32	0.07
	b	0.6	0.02					25.86	1.2*10 <sup>-6</sup>
V	k	0.004	0.001	0.663	0.815	0.03	9.86	3.14	0.03
	b	0.2	0.15					1.62	0.17
pKa <sub>1</sub>	k	-0.03	0.008	0.763	0.873	0.02	16.09	13.79	3.6*10 <sup>-5</sup>
	b	1.0	0.07					-4.01	0.01
MR	k	0.014	0.0012	0.960	0.980	0.01	119.9	10.95	0.0001
	b	0.3	0.04					6.57	0.001
α	k	0.06	0.005	0.968	0.984	0.01	149.5	12.23	6.5*10 <sup>-5</sup>
	b	-0.03	0.059					-0.46	0.66

Таблица 1.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
x1	logP	k1	0.002	0.967	0.984	0.01	60.32	0.183	0.864	
x2	α	k2	0.058					7.494	0.002	
		b	-0.017					0.085	-0.203	0.848
x1	MR	k1	0.015	0.969	0.984	0.01	62.87	7.657	0.001	
x2	logP	k2	-0.012					0.011	-1.092	0.336
		b	0.222					0.052	4.230	0.013
x1	MR	k1	0.02	0.972	0.986	0.01	68.44	5.42	0.006	
x2	pKa <sub>1</sub>	k2	0.01					0.009	1.28	0.270
		b	0.04					0.17	0.25	0.815
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0.007	0.973	0.986	0.009	71.23	0.860	0.438	
x2	α	k2	0.069					0.012	5.543	0.005
		b	-0.204					0.214	-0.952	0.395
x1	μ	k1	-0.004	0.977	0.989	0.008	86.37	-1.311	0.260	
x2	α	k2	0.067					0.007	-1.313	0.259
		b	-0.110					0.084	9.066	0.0008
x1	MR	k1	0.016	0.980	0.990	0.008	96.36	9.53	0.0006	
x2	μ	k2	-0.007					0.003	-1.97	0.120
		b	0.189					0.048	3.94	0.017

Таблица 1.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0.006	0.009	0.982	0.991	0.009	55.25	0.657	0.558
x2	μ	k2	-0.005	0.004					-1.338	0.273
x3	MR	k3	0.018	0.003					6.047	0.009
		b	0.088	0.162					0.544	0.624

Таблица 2.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk аминокислот при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Сорбат	lnk <sub>(70:30)</sub>	MR	pKa <sub>1</sub>	logP	V	pK <sub>ВН+</sub>	μ	α
<i>n</i> -аминофенол	2.975	32.45	10.3	-0.29	101.45	5.45	2.49	12.42
<i>o</i> -аминофенол	2.791	32.45	9.71	0.44	101.51	4.74	1.86	12.42
<i>m</i> -аминофенол	2.657	32.45	9.87	0.84	113.45	4.17	2.47	12.42

Таблица 2.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания lnk аминокислот при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Корреляции	lnk <sub>(70:30)</sub>	MR	pKa <sub>1</sub>	logP	V	pK <sub>ВН+</sub>	μ	α
lnk <sub>(70:30)</sub>	1.000							
MR	-	-						
pKa <sub>1</sub>	0.765	-	1.000					
logP	-0.997	-	-0.813	1.000				
V	-0.821	-	-0.260	0.774	1.000			
pK <sub>ВН+</sub>	1,000	-	0.748	-0.995	-0.835	1.000		
μ	0.116	-	0.729	-0.194	0.472	0.091	1.000	
α	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для аминокислот при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
μ	k	0.05	0.442	0.013	0.116	0.22	0.014	0.117	0.926
	b	2.69	1.014					2.652	0.229
pKa <sub>1</sub>	k	0,40	0.034	0.585	0.765	0.14	1,41	1,17	0,45
	b	-1,17	3,36					-0,35	0,79
V	k	-0.02	0.01	0.674	0.821	0.13	2.06	-1.44	0.387
	b	4.80	1.39					3.45	0.180
logP	k	-0.28	0.022	0.994	0.997	0.02	162.2	-12.74	0.050
	b	2.90	0.012					232.4	0.003
pK <sub>ВН+</sub>	k	0.25	0.006	0.999	1.000	0.006	1523.11	39.03	0.016
	b	1.62	0.031					52.72	0.012

Таблица 3.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  20:80, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Сорбат	$\ln k_{(20:80)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
фенол	1.340	27.75	9.79	1.46	90.52	1.4	11.07
гидрохинон	0.900	29.45	9.85	0.59	99.03	0	11.71
резорцин	0.952	29.45	9.2	0.8	99.01	1.53	11.71
пирокатехин	1.054	29.45	9.26	0.88	99.01	2.58	11.71
<i>m</i> -нитрофенол	1.932	35.08	8.16	2	101.47	3.9	12.91
<i>n</i> -нитрофенол	1.833	35.08	6.96	1.91	113.43	5.05	12.91
<i>o</i> -нитрофенол	2.087	35.08	7.04	1.79	113.53	3.1	12.91

Таблица 3.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  20:80, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Корреляции	$\ln k_{(20:80)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(20:80)}$	1.000						
MR	0.885	1.000					
$\text{pK}_{a1}$	-0.869	-0.931	1.000				
$\log P$	0.955	0.794	-0.777	1.000			
V	0.677	0.854	-0.931	0.517	1.000		
$\mu$	0.782	0.817	-0.855	0.822	0.681	1.000	
$\alpha$	0.828	0.993	-0.917	0.720	0.872	0.793	1.000

Таблица 3.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  20:80, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения	$s_i$	$R^2$	$r$	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
V	k	0.040	0.458	0.677	0.40	4,23	2,056	0,095
	b	-2,690					2,015	1,335
$\mu$	k	0.231	0.611	0.782	0.34	7,87	2,806	0,038
	b	0.863					0.244	3,544
$\alpha$	k	0.544	0.686	0.828	0.31	10,93	3,306	0,021
	b	-5,164					2,001	-2,580
$\text{pK}_{a1}$	k	-0.353	0.754	0.869	0.27	15,37	-3,92	0,011
	b	4,483					0.782	5,73
MR	k	0,135	0.784	0.885	0.25	18,13	4,258	0,008
	b	-2,813					1,004	-2,802
$\log P$	k	0.819	0.912	0.955	0.16	51,80	7,20	0,0008
	b	0.339					0.165	2,05

Таблица 3.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 20:80, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	-0.302	0.192	0.760	0.872	0.30	6.34	-1.575	0.771
x2	μ	k2	0.043	0.139					0.311	0.180
		b	3.935	1.961					2.006	0.115
x1	MR	k1	0.088	0.094	0.798	0.893	0.27	7.92	0.933	0.403
x2	pKa <sub>1</sub>	k2	-0.135	0.251					-0.538	0.619
		b	-0.165	5.042					-0.033	0.975
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	-0.729	0.189	0.885	0.941	0.21	15.44	-3.859	0.018
x2	V	k2	-0.059	0.028					-2.136	0.099
		b	13.769	4.389					3.137	0.035
x1	logP	k1	0.826	0.223	0.912	0.955	0.18	20,73	3,695	0.021
x2	μ	k2	-0.003	0.077					-0,036	0.973
		b	0.337	0.192					1,751	0.155
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	-0,130	0,071	0.952	0.976	0.13	39,89	-1,837	0,140
x2	logP	k2	0,606	0,149					4,070	0,015
		b	1,742	0,776					2,245	0,088
x1	logP	k1	0.638	0.133	0.953	0.976	0.13	40.81	4.783	0.009
x2	α	k2	0.192	0.102					1.881	0.133
		b	-1.752	1.120					-1.564	0.193
x1	logP	k1	0.585	0.148	0.956	0.978	0.13	43.33	3.949	0.017
x2	MR	k2	0.052	0.026					1.995	0.117
		b	-1.001	0.684					-1.462	0.217
x1	logP	k1	0.708	0.103	0.958	0.979	0.13	45.31	6.875	0.002
x2	V	k2	0.015	0.007					2.081	0.106
		b	-1.037	0.674					-1.540	0.198

Таблица 3.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 20:80, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0.180	0.402	0.960	0.980	0.14	24.24	0.448	0.684
x2	logP	k2	0.862	0.361					2.385	0.097
x3	V	k3	0.034	0.043					0.785	0.490
		b	-4.753	8.319					-0.571	0.608
x1	logP	k1	0.672	0.152	0.960	0.980	0.14	23.73	4.431	0.021
x2	V	k2	0.010	0.015					0.683	0.544
x3	α	k3	0.075	0.204					0.370	0.736
		b	-1.425	1.295					-1.100	0.352

Таблица 4.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  аминокислот при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  20:80, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Сорбат	$\ln k_{(20:80)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$\mu$	$\alpha$
<i>n</i> -аминофенол	2.066	32.45	10.3	-0.29	101.45	5.45	2.49	12.42
<i>o</i> -аминофенол	2.174	32.45	9.71	0.44	101.51	4.74	1.86	12.42
<i>m</i> -аминофенол	2.096	32.45	9.87	0.84	113.45	4.17	2.47	12.42

Таблица 4.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  аминокислот при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  20:80, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Корреляции	$\ln k_{(20:80)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(20:80)}$	1.000							
MR	-	-						
$\text{pK}_{a1}$	-0.873	-	1.000					
$\log P$	0.425	-	-0.813	1.000				
V	-0.245	-	-0.260	0.774	1.000			
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	-0.329	-	0.748	-0.995	-0.835	1.000		
$\mu$	-0.970	-	0.729	-0.194	0.472	0.091	1.000	
$\alpha$	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 4.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для аминокислот при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  20:80, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$y=kx+b$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
V	k	-0.002	0.008	0.060	0.245	0.08	0.06	-0.252	0.843
	b	2.320	0.826						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	-0.028	0.082	0.108	0.329	0.07	0.12	-0.348	0.787
	b	2.248	0.395						
$\log P$	k	0.041	0.088	0.181	0.425	0.07	0.22	0.470	0.720
	b	2.098	0.050						
$\text{pK}_{a1}$	k	-0.159	0.089	0.762	0.873	0.04	3.20	-1.788	0,325
	b	3.700	0.889						
$\mu$	k	-0.151	0.038	0.942	0.970	0.02	16.12	-4.015	0.155
	b	2.455	0.086						

Таблица 5.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
фенол	0.728	27.75	9.79	1.46	90.52	1.4	11.07
гидрохинон	0.728	29.45	9.85	0.59	99.03	0	11.71
резорцин	0.713	29.45	9.2	0.8	99.01	1.53	11.71
пирокатехин	0.765	29.45	9.26	0.88	99.01	2.58	11.71
<i>m</i> -нитрофенол	0.713	35.08	8.16	2	101.47	3.9	12.91
<i>n</i> -нитрофенол	0.519	35.08	6.96	1.91	113.43	5.05	12.91
<i>o</i> -нитрофенол	0.560	35.08	7.04	1.79	113.53	3.1	12.91

Таблица 5.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	MR	$\text{pKa}_1$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
MR	-0.747	1.000					
$\text{pKa}_1$	0.897	-0.931	1.000				
$\log P$	-0.634	0.794	-0.777	1.000			
V	-0.894	0.854	-0.931	0.517	1.000		
$\mu$	-0.655	0.817	-0.855	0.822	0.681	1.000	
$\alpha$	-0.722	0.993	-0.917	0.720	0.872	0.793	1.000

Таблица 5.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
$\log P$	k	-0,103	0.056	0.402	0.634	0.08	3,36	-1,833	0,126
	b	0,814	0.082					9,948	0,0002
$\mu$	k	-0,037	0.019	0.428	0.655	0.08	3,75	-1,936	0,111
	b	0.767	0.056					13,661	3,769
$\alpha$	k	-0,090	0.039	0.522	0.722	0.07	5,46	-2,336	0,067
	b	1,770	0.470					3,770	0,013
MR	k	-0,022	0,009	0.559	0.747	0.07	6,33	-2,516	0,053
	b	1,358	0,273					4,979	0,004
V	k	-0,010	0,002	0.799	0.894	0.05	19,94	-4,465	0,007
	b	1,713	0.233					7,348	0,0007
$\text{pKa}_1$	k	0,069	0.015	0.804	0.897	0.05	20,58	4,536	0,006
	b	0,078	0.133					0,589	0,581

Таблица 5.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
x1	$\text{pKa}_1$	k1	0,079	0.814	0.903	0.05	8,79	2,985	0,040	
x2	$\log P$	k2	0,026					0,468	0,664	
		b	-0,040					0,291	-0,137	0,898
x1	$\text{pKa}_1$	k1	0.037	0.831	0.911	0.05	9,81	0,858	0.439	
x2	V	k2	-0.005					0.006	-0,786	0.476
		b	0.868					1,014	0,856	0.440
x1	$\text{pKa}_1$	k1	0.097	0.851	0.922	0.04	11,44	3.370	0.028	
x2	$\mu$	k2	0.023					0.021	1.120	0.326
		b	-0,217					0.294	-0,739	0.501
x1	MR	k1	0.019	0.863	0.929	0.04	12,61	1,309	0.261	
x2	$\text{pKa}_1$	k2	0.117					0.040	2,983	0.041
		b	-0,943					0.790	-1.193	0.299
x1	$\text{pKa}_1$	k1	0.114	0.867	0.931	0.04	13,04	3,223	0.032	



x2	$\alpha$	k2	0.078	0.057					1.372	0.242
		b	-1.253	0,978					-1.281	0.269

Таблица 5.5. II. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
x1	$\text{pKa}_1$	k1	0.137	0.043	0.899	0.948	0.04	8.93	3.158	0.051
x2	$\mu$	k2	0.021	0.020					1.038	0.376
x3	MR	k3	0.017	0.015					1.197	0.317
		b	-1.114	0.800					-1.393	0.258
x1	$\text{pKa}_1$	k1	0.138	0.040	0.909	0.953	0.04	10,00	3.490	0.040
x2	$\mu$	k2	0.022	0.019					1.177	0.324
x3	$\alpha$	k3	0.075	0.054					1.382	0.261
		b	-1.485	0.955					-1.555	0.218

Таблица 6.1. II. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	MR	$\text{pKa}_1$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
фенол	0.728	27.75	9.79	1.46	90.52	1.4	11.07
гидрохинон	0.728	29.45	9.85	0.59	99.03	0	11.71
резорцин	0.713	29.45	9.2	0.8	99.01	1.53	11.71
пирокатехин	0.765	29.45	9.26	0.88	99.01	2.58	11.71
<i>m</i> -нитрофенол	0.713	35.08	8.16	2	101.47	3.9	12.91
<i>n</i> -нитрофенол	0.519	35.08	6.96	1.91	113.43	5.05	12.91
<i>o</i> -нитрофенол	0.560	35.08	7.04	1.79	113.53	3.1	12.91
<i>n</i> -аминофенол	0.863	32.45	10.3	-0.29	101.45	2.49	12.42
<i>o</i> -аминофенол	0.811	32.45	9.71	0.44	101.51	1.86	12.42

Таблица 6.2. II. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	MR	$\text{pKa}_1$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
MR	-0.473	1.000					
$\text{pKa}_1$	0.916	-0.731	1.000				
$\log P$	-0.807	0.420	-0.821	1.000			
V	-0.702	0.840	-0.824	0.372	1.000		
$\mu$	-0.538	0.789	-0.764	0.576	0.677	1.000	
$\alpha$	-0.410	0.991	-0.680	0.323	0.847	0.752	1.000

Таблица 6.3. II. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных фенола при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
$\alpha$	k	-0,067	0.056	0.168	0.410	0.11	1,41	-1,188	0,273
	b	1,528	0.689					2,219	0,062

MR	k	-0,018	0,013	0.224	0.473	0.10	2,02	-1,422	0,198
	b	1,286	0,406					3,169	0.016
$\mu$	k	-0,040	0.024	0.289	0.538	0.10	2,85	-1,688	0.135
	b	0.808	0.066					12,201	$5,9 \cdot 10^{-6}$
V	k	-0,011	0,004	0.493	0.702	0.08	6,81	-2,609	0,035
	b	1,794	0.416					4,313	0.0035
logP	k	-0,114	0.032	0.651	0.807	0.07	13,06	-3,614	0,009
	b	0,832	0.041					20,415	$1,7 \cdot 10^{-7}$
pKa <sub>1</sub>	k	0,081	0.013	0.838	0.916	0.05	36,35	6,029	0,0005
	b	-0,012	0.121					-0,101	0.922

Таблица 6.4. II. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).  
 $y = k_1x_1 + k_2x_2 + b$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0.093	0.025	0.847	0.920	0.05	16,62	3,728	0.010
x2	V	k2	0,002	0.004					0,580	0.583
		b	-0.371	0,631					-0,588	0.578
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0,069	0,025	0.848	0.921	0.05	16,70	2,784	0,032
x2	logP	k2	-0,024	0.039					-0,602	0,569
		b	0,122	0.257					0,476	0,651
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0.107	0.018	0.901	0.949	0.04	27,33	6,092	0.0009
x2	$\mu$	k2	0.029	0.015					1,948	0.099
		b	-0,316	0.186					-1,694	0.141
x1	MR	k1	0.016	0.006	0.921	0.960	0.04	35,01	2,505	0.046
x2	pKa <sub>1</sub>	k2	0.108	0.015					7,279	0.0003
		b	-0,767	0.315					-2,436	0.051
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0.105	0.014	0.923	0.961	0.03	36,12	7,688	0.0002
x2	$\alpha$	k2	0.065	0.025					2,575	0.042
		b	-1.018	0,401					-2,540	0.044

Таблица 6.5. II. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).  
 $y = k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3 + b$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
x1	MR	k1	0,012	0.007	0.935	0.967	0.03	23,86	1,604	0.170
x2	pKa <sub>1</sub>	k2	0.116	0.017					6,995	0.0009
x3	$\mu$	k3	0.016	0.015					1,021	0.354
		b	-0,744	0.314					-2,367	0.064
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	0,114	0.016	0.938	0.969	0.03	25,41	7,261	0.0008
x2	$\mu$	k2	0.016	0.015					1,109	0.318
x3	$\alpha$	k3	0.049	0.028					1,742	0.142
		b	-0,950	0.398					-2,386	0.063

Таблица 7.1. II. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

Сорбат	lnk <sub>(30:70)</sub>	MR	pKa <sub>1</sub>	logP	V	$\mu$	$\alpha$
фенол	0.842	27.75	9.79	1.46	90.52	1.4	11.07
гидрохинон	0.747	29.45	9.85	0.59	99.03	0	11.71

резорцин	0.770	29.45	9.2	0.8	99.01	1.53	11.71
пирокатехин	1.068	29.45	9.26	0.88	99.01	2.58	11.71
<i>m</i> -нитрофенол	0.683	35.08	8.16	2	101.47	3.9	12.91
<i>n</i> -нитрофенол	0.663	35.08	6.96	1.91	113.43	5.05	12.91
<i>o</i> -нитрофенол	0.693	35.08	7.04	1.79	113.53	3.1	12.91

Таблица 7.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(30:70)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(30:70)}$	1.000						
MR	-0.652	1.000					
$\text{pK}_{a1}$	0.564	-0.931	1.000				
$\log P$	-0.538	0.794	-0.777	1.000			
V	-0.527	0.854	-0.931	0.517	1.000		
$\mu$	-0.307	0.817	-0.855	0.822	0.681	1.000	
$\alpha$	-0.627	0.993	-0.917	0.720	0.872	0.793	1.000

Таблица 7.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
$\mu$	k	-0,025	0.035	0.094	0.307	0.15	0,52	-0,721	0.503
	b	0.845	0.104					8,080	0,0005
V	k	-0,009	0,006	0.278	0.527	0.13	1,93	-1,388	0,224
	b	1,686	0.654					2,578	0.049
$\log P$	k	-0,130	0.091	0.289	0.538	0.13	2,03	-1,426	0,213
	b	0,955	0.132					7,241	0,0008
$\text{pK}_{a1}$	k	0,064	0.042	0.318	0.564	0.13	2,34	1,529	0,187
	b	0,225	0.366					0,616	0.565
$\alpha$	k	-0,116	0.064	0.393	0.627	0.12	3,24	-1,800	0,132
	b	2,187	0.782					2,796	0,038
MR	k	-0,028	0,015	0.425	0.652	0.12	3,70	-1,923	0.112
	b	1,662	0,460					3,610	0.015

Таблица 7.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола, обладающих свойствами кислот, при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения	$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач		
									k1	k2
x1	$\log P$	k1	-0.013	0,150	0.426	0.653	0.13	1.49	-0.088	0,934
x2	MR	k2	-0,026	0.027					-0,978	0,383
		b	1.621	0.693					2.337	0,080
x1	MR	k1	-0.041	0.044	0.439	0.663	0.13	1.56	-0.927	0.406
x2	$\text{pK}_{a1}$	k2	-0.037	0.118					-0.315	0.768
		b	2.390	2.364					1.011	0.369

Таблица 8.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Сорбат	$\ln k_{(30:70)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
фенол	0.842	27.75	9.79	1.46	90.52	1.4	11.07
гидрохинон	0.747	29.45	9.85	0.59	99.03	0	11.71
резорцин	0.770	29.45	9.2	0.8	99.01	1.53	11.71
пирокатехин	1.068	29.45	9.26	0.88	99.01	2.58	11.71
<i>m</i> -нитрофенол	0.683	35.08	8.16	2	101.47	3.9	12.91
<i>n</i> -нитрофенол	0.663	35.08	6.96	1.91	113.43	5.05	12.91
<i>o</i> -нитрофенол	0.693	35.08	7.04	1.79	113.53	3.1	12.91
<i>n</i> -аминофенол	1.562	32.45	10.3	-0.29	101.45	2.49	12.42
<i>o</i> -аминофенол	1.095	32.45	9.71	0.44	101.51	1.86	12.42

Таблица 8.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных фенола при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(30:70)}$	MR	$\text{pK}_{a1}$	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(30:70)}$	1.000						
MR	-0.163	1.000					
$\text{pK}_{a1}$	0.655	-0.731	1.000				
$\log P$	-0.830	0.420	-0.821	1.000			
V	-0.259	0.840	-0.824	0.372	1.000		
$\mu$	-0.165	0.789	-0.764	0.576	0.677	1.000	
$\alpha$	-0.100	0.991	-0.680	0.323	0.847	0.752	1.000

Таблица 8.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных фенола при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).  
 $y=kx+b$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
$\alpha$	k	-0,044	0.165	0.010	0.100	0.31	0,07	-0,266	0,798
	b	1,438	2,016						
MR	k	-0,017	0,038	0.026	0.163	0.31	0,19	-0,437	0,675
	b	1,434	1,221						
$\mu$	k	-0,033	0,074	0.027	0.165	0.31	0,19	-0,442	0,672
	b	0,982	0,208						
V	k	-0,010	0,015	0.067	0.259	0.30	0,50	-0,708	0,502
	b	1,973	1,515						
$\text{pK}_{a1}$	k	0,156	0,068	0.429	0.655	0.24	5,26	2,293	0,056
	b	-0,486	0,611						
$\log P$	k	-0,315	0,080	0.688	0.830	0.18	15,47	-3,934	0,006
	b	1,238	0,103						

Таблица 8.4. II. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).  
y=k<sub>1</sub>x<sub>1</sub>+ k<sub>2</sub>x<sub>2</sub>+b

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pKa <sub>1</sub>	k1	-0.019	0,095	0.691	0.831	0.19	6.70	-0.206	0,843
x2	logP	k2	-0,340	0.151					-2.254	0,065
		b	1.439	0.982					1.465	0,193
x1	logP	k1	-0.323	0.093	0.691	0.832	0.19	6.72	-3.485	0.013
x2	V	k2	0.002	0.010					0.237	0.820
		b	1.007	0.981					1.026	0.344
x1	logP	k1	-0.338	0.087	0.720	0.849	0.18	7.72	-3.903	0.008
x2	α	k2	0.083	0.100					0.825	0.441
		b	0.254	1.197					0.213	0.839
x1	logP	k1	-0.351	0.089	0.730	0.855	0.18	8.13	-3.958	0.007
x2	MR	k2	0.540	0.024					0.965	0.372
		b	0.023	0.730					0.741	0.487
x1	logP	k1	-0.417	0.077	0.835	0.914	0.14	15.20	-5.424	0.002
x2	μ	k2	0.093	0.040					2.311	0.060
		b	1.120	0.096					11.681	2.4*10 <sup>-5</sup>

Таблица 8.5. II. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных фенола при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).  
y=k<sub>1</sub>x<sub>1</sub>+ k<sub>2</sub>x<sub>2</sub>+ k<sub>3</sub>x<sub>3</sub>+b

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	-0.298	0.097	0.895	0.946	0.12	14.28	-3.066	0.028
x2	μ	k2	0.141	0.045					3.130	0.026
x3	pKa <sub>1</sub>	k3	0.131	0.077					1,698	0.150
		b	-0,290	0.835					-0.348	0.742

### Азотсодержащие ароматические соединения

Таблица 9.1. II. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Сорбат	lnk <sub>(70:30)</sub>	pK <sub>ВН+</sub>	MR	logP	V	μ	α
индол	0.765	-2.4	38.2	2.14	101.9	2.11	14.49
хинолин	0.833	4.94	40.29	2.03	116.8	2.25	17
пиридин	3.556	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	3.519	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	3.401	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	3.405	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 9.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	0.719	1.000					
MR	-0.652	-0.302	1.000				
$\log P$	-0.755	-0.488	0.925	1.000			
V	-0.275	0.166	0.832	0.773	1.000		
$\mu$	-0.637	-0.467	-0.062	0.019	-0.403	1.000	
$\alpha$	-0.791	-0.273	0.907	0.916	0.795	0.188	1.000

Таблица 9.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
V	k	-0.028	0.049	0.076	0.275	1.48	0.33	-0.572	0.598
	b	5.561	5.245						
$\mu$	k	-2.816	1.706	0.405	0.637	1.19	2.73	-1.651	0.174
	b	7.963	3.296						
MR	k	-0.153	0.089	0.425	0.652	1.17	2.96	-1.719	0.161
	b	7.849	3.102						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	0.295	0.142	0.517	0.719	1.07	4.28	2.069	0.107
	b	1.291	0.761						
$\log P$	k	-1.832	0.794	0.571	0.755	1.01	5.32	-2.306	0.082
	b	5.422	1.300						
$\alpha$	k	-0.439	0.170	0.625	0.791	0.94	6.69	-2.587	0.061
	b	8.409	2.286						

Таблица 9.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
	k1	k2								
x1	$\log P$	k1	-0.461	2.121	0.632	0.795	1.08	2.57	-0.217	0.842
x2		b	-0.343	0.486						
		b	7.840	3.701						
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0,221	0.162	0.633	0.795	1,08	2,58	1,363	0.266
x2		k2	-1,702	1,750						
		b	4,867	3,756						
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0.235	0.130	0.725	0.851	0.93	3.96	1.810	0.168
x2		k2	-0.112	0.074						
		b	5.419	2.817						
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0,188	0,140	0.732	0.855	0.92	4,09	1,343	0,272
x2		k2	-1,288	0.830						
		b	3,754	1,717						
x1	$\mu$	k1	-2.238	0.927	0.873	0.934	0.63	10.29	-2.413	0.095

x2	$\alpha$	k2	-0.387	0.116					-3.320	0.045
		b	11.986	2.137					5.608	0.011
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,223	0.078	0.899	0.948	0.56	13,41	2,855	0.065
x2	$\alpha$	k2	-0,357	0.106					-3,377	0.043
		b	6,342	1,548				4,095	0.026	
x1	$\alpha$	k1	-0.863	0.100	0.965	0.982	0.33	41.36	-8.731	0.003
x2	V	k2	0.099	0.018					5.392	0.012
		b	3.628	1,199					3.026	0.056

Таблица 9.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+ k_2x_2+ k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.161	0.037	0.988	0.994	0.24	53.26	4.311	0.050
x2	$\mu$	k2	-1.490	0.394					-3.779	0.063
x3	$\alpha$	k3	-0.345	0.045					-7.578	0.017
		b	0.299	1.027					9.056	0.012
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.327	0.019	0.997	0.999	0.11	265.93	17.104	0.003
x2	logP	k2	2.410	0.272					8.858	0.012
x3	$\alpha$	k3	-0.824	0.057					-14.575	0.005
		b	8.342	0.375					22.265	0.002
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.105	0.005	1.000	1.000	0.03	4251.8	21.082	0.002
x2	$\alpha$	k2	-0.706	0.011					-64.158	0.0002
x3	V	k3	0.071	0.002					35.800	0.0008
		b	3.983	0.100					39.941	0.0006

Таблица 10.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Сорбат	lnk <sub>(70:30)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	$\mu$	$\alpha$
пиридин	3.556	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	3.519	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	3.401	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	3.405	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 10.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания lnk производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Корреляции	lnk <sub>(70:30)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	$\mu$	$\alpha$
lnk <sub>(70:30)</sub>	1.000						
pK <sub>BH+</sub>	-0.749	1.000					
MR	-0.824	0.682	1.000				
logP	-0.982	0.814	0.903	1.000			
V	-0.970	0.831	0.918	0.998	1.000		
$\mu$	0.823	-0.948	-0.877	-0.908	-0.927	1.000	
$\alpha$	-0.969	0.836	0.917	0.998	1.000	-0.930	1.000

Таблица 10.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	-0,106	0.066	0.561	0.749	0,06	2,56	-1,600	0.251
	b	4,097	0.393					10,425	0.009
$\mu$	k	0,221	0,107	0.678	0.823	0,05	4,21	2,052	0.177
	b	3,078	0,193					15,941	0.004
MR	k	-0.011	0.005	0.678	0.824	0,05	4,22	-2,053	0.176
	b	3,826	0,176					21,783	0.002
$\alpha$	k	-0.044	0.008	0.939	0.969	0,02	30,80	-5,550	0,031
	b	3,994	0,095					41,955	0.0006
V	k	-0.005	0.0009	0.940	0.970	0,02	31,60	-5,622	0.030
	b	3,975	0,091					43,852	0.0005
logP	k	-0,154	0,021	0.963	0.982	0,02	53,24	-7,297	0.018
	b	3,668	0,029					128,06	$6,1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 10.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	-0,173	0,046	0.971	0.985	0.02	16,90	-3,777	0,165
x2	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k2	0,021	0.041					0,510	0,700
		b	3,568	0.200					17,877	0,036
x1	logP	k1	-0.203	0.044	0.985	0.993	0.02	33,88	-4,596	0.136
x2	MR	k2	0.005	0.004					1,220	0.437
		b	3,582	0.075					47,803	0.013
x1	logP	k1	-0.209	0.038	0.990	0.995	0.01	48,33	-5.518	0.114
x2	$\mu$	k2	-0,103	0.065					-1,592	0.357
		b	3,921	0.160					24,447	0,026
x1	logP	k1	-0.639	0.124	0.998	0.999	0.006	223,96	-5,135	0.122
x2	$\alpha$	k2	0.139	0.036					3,905	0.160
		b	2,615	0,270					9,692	0.065
x1	logP	k1	-0.688	0.068	0.999	1,000	0.003	865,15	-10,101	0.063
x2	V	k2	0.017	0.002					7,853	0.081
		b	2,577	0.139					18,539	0.034

Таблица 11.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	logP	V	$\mu$	$\alpha$
<i>n</i> -фенилендиамин	3.728	6.08	35.46	-0.65	94	0	13.14
анилин	2.565	4.58	30.76	0.9	91.7	1.48	11.79
<i>N,N</i> -диметиланилин	2.786	5.15	40.49	2.3	127.4	1.58	15.46
<i>n</i> -метиланилин	2.874	5.12	35.8	1.39	108	1.27	13.62



<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	3.229	6.35	54.92	2.6	165.4	0.048	20.48
---	-------	------	-------	-----	-------	-------	-------

Таблица 11.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	logP	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	0.859	1.000					
MR	0.276	0.727	1.000				
logP	-0.500	-0.011	0.669	1.000			
V	0.076	0.569	0.977	0.812	1.000		
$\mu$	-0.903	-0.936	-0.523	0.279	-0.329	1.000	
$\alpha$	0.226	0.690	0.998	0.708	0.987	-0.476	1.000

Таблица 11.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
V	k	0,001	0.009	0.006	0.076	0,52	0,02	0,133	0.903
	b	2,902	1,036					2,802	0.068
$\alpha$	k	0,030	0.075	0.051	0.226	0,51	0,16	0,403	0,714
	b	2,583	1,148					2,251	0.110
MR	k	0,013	0.027	0.076	0.276	0,50	0,25	0,497	0,653
	b	2,504	1,096					2,285	0,106
logP	k	-0,176	0,176	0.250	0.500	0,45	1,00	-1,001	0.391
	b	3,267	0,307					10,635	0,002
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	0,531	0.183	0.737	0.859	0,27	8,43	2,903	0.062
	b	0,140	1,005					0,139	0,898
$\mu$	k	-0,523	0,143	0.816	0.903	0,22	13,31	-3,648	0.035
	b	3,494	0,161					21,722	0.0002

Таблица 11.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
	$x_1$	$x_2$								k1
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$x_1$	$x_2$	0,064	0.817	0.904	0,27	4,47	0,121	0.915	
			-0,466					-0,935	0.448	
			3,094					3,321	0,932	0,450
logP	$x_1$	$x_2$	-0.095	0.883	0.940	0.22	7.55	-1.070	0.397	
			-0.479					0.146	-3.289	0.081
			3.580					0.176	20.280	0.002
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$x_1$	$x_2$	0,528	0.979	0.989	0.09	45,76	8,253	0,014	
			-0,173					0,036	-4,749	0,042
			0,384					0,355	1,081	0,392
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$x_1$		0.745	0.989	0.994	0.07	90.65	13.425	0.005	

x2	V	k2	-0.009	0.001					-6.791	0.021
		b	0.038	0,251					0.152	0.893
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,829	0.048	0.994	0.997	0.05	157,17	17,266	0.003
x2	α	k2	-0,094	0.010					-9,003	0.012
		b	-0,089	0,193				-0,464	0.688	
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.863	0.044	0.995	0.998	0.04	205,75	19,495	0.003
x2	MR	k2	-0.036	0.003					-10,323	0.009
		b	-0,244	0,171					-1,427	0.290

Таблица 11.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	1.075	0.169	0.998	0.999	0.04	183.88	6.378	0.099
x2	MR	k2	-0.059	0.018					-3.289	0.188
x3	logP	k3	0.115	0.089					1.293	0.419
		b	-0.649	0.346					-1.874	0.312
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	1.078	0.195	0.998	0.999	0.04	141.69	5.513	0.114
x2	logP	k2	0.149	0.114					1.301	0.417
x3	α	k3	-0.171	0.060					-2.848	0.215
		b	-0.488	0.348					-1.401	0.395
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	1.040	0.063	0.999	1,000	0.02	703,32	16,554	0.038
x2	α	k2	-0,107	0.005					-19,610	0.032
x3	μ	k3	-0,170	0.048					3,514	0.176
		b	-1,198	0.324					-3,695	0.168

Таблица 12.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Сорбат	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
индол	1.012	-2.4	38.2	2.14	101.9	2.11	14.49
хинолин	0.900	4.94	40.29	2.03	116.8	2.25	17
пиридин	2.531	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	2.521	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	2.592	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	2.560	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 12.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания lnk азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Корреляции	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
lnk <sub>(30:70)</sub>	1.000						
pK <sub>BH+</sub>	0.684	1.000					
MR	-0.614	-0.302	1.000				
logP	-0.705	-0.488	0.925	1.000			
V	-0.236	0.166	0.832	0.773	1.000		
μ	-0.682	-0.467	-0.062	0.019	-0.403	1.000	
α	-0.773	-0.273	0.907	0.916	0.795	0.188	1.000

Таблица 12.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
V	k	-0.014	0.030	0.055	0.236	0,90	0.23	-0.485	0.653
	b	3,544	3,167					1.119	0.326
MR	k	-0.086	0.055	0.377	0.614	0,73	2.42	-1.557	0.194
	b	4,985	1,928					2,586	0.061
$\mu$	k	-1,802	0,966	0.465	0.682	0,67	3,48	-1,864	0.136
	b	5,463	1,867					2,925	0.043
$pK_{\text{BH}^+}$	k	0.167	0.089	0.468	0.684	0,67	3,52	1,877	0.134
	b	1.287	0.477					2,696	0.054
logP	k	-1.021	0.513	0.497	0.705	0,65	3,96	-1,990	0.117
	b	3,604	0,840					4,290	0.013
$\alpha$	k	-0.257	0.105	0.598	0.773	0,58	5,95	-2.439	0.071
	b	5,422	1,415					3.831	0.019

Таблица 12.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	0,030	1,324	0.598	0.773	0.67	2,23	0,022	0,983
x2	$\alpha$	k2	-0,263	0.303					-0,867	0,450
		b	5,459	2,309					2,364	0,099
x1	MR	k1	0.069	0.115	0.641	0.801	0.64	2,68	0,601	0.590
x2	$\alpha$	k2	-0.406	0.273					-1.485	0.234
		b	5.009	1,690					2,965	0.059
x1	$pK_{\text{BH}^+}$	k1	0,125	0.059	0.840	0.916	0,43	7,88	2,130	0.123
x2	$\alpha$	k2	-0,210	0,080					-2,641	0.078
		b	4,261	1,166					3,654	0,035
x1	$\mu$	k1	-1,450	0.499	0.897	0.947	0.34	13,00	-2,943	0.060
x2	$\alpha$	k2	-0,222	0.063					-3,538	0.038
		b	7,772	1,151					6,752	0.007
x1	V	k1	0.063	0.006	0.987	0.994	0.12	118.67	9.675	0.002
x2	$\alpha$	k2	-0.528	0.035					-14.966	0.0006
		b	2.362	0.428					5.522	0.012

Таблица 12.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения			$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	V	k1	0.084	0.014	0.994	0.997	0.10	119.05	5.928	0.027
x2	$\alpha$	k2	-0.630	0.071					-8.860	0.012
x3	$\mu$	k3	0.592	0.376					1.576	0.256

		b	0.417	1.283					0.325	0.776
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.204	0.013	0.997	0.998	0.07	219.80	16.242	0.004
x2	logP	k2	1.821	0.179					10.188	0.009
x3	α	k3	-0.563	0.037					-15.162	0.004
		b	5.772	0.246					23.455	0.002
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.037	0.006	0.999	1.000	0.03	1203.98	6.566	0.022
x2	α	k2	-0.473	0.012					-38.287	0.0007
x3	V	k3	0.054	0.002					24.002	0.002
		b	2.486	0.112					22.217	0.002

Таблица 13.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Сорбат	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
пиридин	2.531	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	2.521	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	2.592	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	2.560	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 13.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания lnk производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Корреляции	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
lnk <sub>(30:70)</sub>	1.000						
pK <sub>BH+</sub>	0.326	1.000					
MR	0.675	0.682	1.000				
logP	0.798	0.814	0.903	1.000			
V	0.768	0.831	0.918	0.998	1.000		
μ	-0.473	-0.948	-0.877	-0.908	-0.927	1.000	
α	0.764	0.836	0.917	0.998	1.000	-0.930	1.000

Таблица 13.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
pK <sub>BH+</sub>	k	0,019	0.038	0.106	0.326	0,04	0,24	0,488	0.674
	b	2,440	0.228					10,699	0.009
μ	k	-0,052	0,068	0.224	0.473	0,03	0,58	-0,760	0.526
	b	2,642	0,122					21,686	0.002
MR	k	0,004	0.003	0.455	0.675	0,03	1,67	1,292	0,325
	b	2,432	0,093					26,168	0.001
α	k	0,014	0.008	0.584	0.764	0,02	2,81	1,675	0,236
	b	2,383	0,101					23,561	0.002
V	k	0,002	0.0009	0.591	0.768	0,02	2,89	1,699	0.232
	b	2,388	0,097					24,704	0.002
logP	k	0,051	0,027	0.636	0.798	0,02	3,50	1,870	0.202
	b	2,485	0,037					67,333	0,0002

Таблица 13.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	0.065	0.088	0.648	0.805	0.03	0.92	0.739	0.595
x2	MR	k2	-0.001	0.008					-0.180	0.887
		b	2.511	0.150					16.745	0.038
x1	logP	k1	0.632	0.381	0.891	0.944	0.02	4.08	1.659	0.345
x2	V	k2	-0.019	0.012					-1.529	0.369
		b	3.671	0.777					4.727	0.133
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	-0.058	0.031	0.907	0.952	0.02	4.86	22.952	0.317
x2	V	k2	0.003	0.001					-1.840	0.209
		b	2.554	0.111					2.928	0.028
x1	logP	k1	0.631	0.284	0.930	0.964	0.01	6.60	2.217	0.270
x2	α	k2	-0.167	0.082					-2.042	0.290
		b	3.743	0.671					6.071	0.104
x1	logP	k1	0.101	0.025	0.947	0.973	0.01	8.87	3.969	0.157
x2	pK <sub>BH+</sub>	k2	-0.055	0.023					-2.412	0.250
		b	2.748	0.111					24.850	0.026
x1	logP	k1	0.133	0.013	0.992	0.996	0.005	65.02	10.033	0.063
x2	μ	k2	0.155	0.023					6.831	0.092
		b	2.104	0.056					37.383	0.017
x1	V	k1	0.005	0.0002	0.999	0.999	0.002	467.15	26.918	0.024
x2	μ	k2	0.186	0.008					19.541	0.032
		b	1.722	0.035					49.500	0.013

Таблица 14.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Сорбат	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
<i>n</i> -фенилендиамин	2.867	6.08	35.46	-0.65	94	0	13.14
анилин	1.937	4.58	30.76	0.9	91.7	1.48	11.79
<i>N,N</i> -диметиланилин	2.299	5.15	40.49	2.3	127.4	1.58	15.46
<i>n</i> -метиланилин	2.184	5.12	35.8	1.39	108	1.27	13.62
<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	3.199	6.35	54.92	2.6	165.4	0.048	20.48

Таблица 14.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания lnk производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

Корреляции	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
lnk <sub>(30:70)</sub>	1.000						
pK <sub>BH+</sub>	0.991	1.000					
MR	0.787	0.727	1.000				
logP	0.071	-0.011	0.669	1.000			
V	0.639	0.569	0.977	0.812	1.000		
μ	-0.922	-0.936	-0.523	0.279	-0.329	1.000	
α	0.753	0.690	0.998	0.708	0.987	-0.476	1.000

Таблица 14.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
logP	k	0,028	0,232	0.005	0.071	0,60	0,01	0,123	0,910
	b	2,460	0,405					6,078	0,009
V	k	0,011	0,008	0.408	0.639	0,46	2,07	1,439	0,246
	b	1,216	0,914					1,331	0,275
α	k	0,116	0,058	0.567	0.753	0,39	3,92	1,980	0,142
	b	0,775	0,887					0,874	0,446
MR	k	0,044	0,020	0.619	0.786	0,37	4,87	2,206	0,114
	b	0,759	0,805					0,943	0,415
μ	k	-0,610	0,148	0.851	0.922	0,23	17,10	-4,135	0,026
	b	3,032	0,166					18,296	0,0004
pK <sub>BH+</sub>	k	0,701	0,055	0.982	0.991	0,08	162,71	12,756	0,001
	b	-1,325	0,302					-4,390	0,022

Таблица 14.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
x1	MR	k1	0.023	0.978	0.989	0.11	44.57	3.406	0.076	
x2	μ	k2	-0.465					0.081	-5.723	0.029
		b	1.980					0.318	6.216	0.025
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,731	0.982	0.991	0,10	55.03	3.837	0.062	
x2	μ	k2	0,030					0,178	0.169	0.881
		b	-1.516					1.187	-1.277	0,330
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,701	0.988	0.994	0.08	85.84	13.070	0,006	
x2	logP	k2	0,033					0,031	1.070	0,397
		b	-1.371					0,298	-4.602	0,044
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.656	0.990	0.995	0.07	100.98	10.894	0.008	
x2	V	k2	0.002					0.001	1.301	0.323
		b	-1.304					0,272	-4.784	0.041
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,636	0.991	0.995	0.07	109.26	9.674	0.010	
x2	α	k2	0.020					0.014	1.411	0.294
		b	-1.276					0,264	-4.834	0.040
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.628	0.991	0.996	0.07	112.49	9.195	0.012	
x2	MR	k2	0.008					0.005	1.452	0.283
		b	-1.242					0,264	-4.700	0.042

Таблица 14.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ПМДН-2).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0.433	0.232	0.995	0.997	0.07	67,30	1.870	0.313
x2	$\alpha$	k2	0.032	0.020					1,619	0.352
x3	$\mu$	k3	-0.164	0.178					-0,917	0.528
		b	-0.209	1,196					-0,175	0.890
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0.266	0.207	0.998	0.999	0.05	159.45	1.286	0.421
x2	MR	k2	0.047	0.022					2.126	0.280
x3	logP	k3	-0.196	0.109					-1.795	0.323
		b	-0.551	0.425					-1.296	0.418
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0.250	0.192	0.998	0.999	0.04	193.15	1.303	0.417
x2	logP	k2	-0.231	0.112					-2.065	0.287
x3	$\alpha$	k3	0.140	0.059					2.384	0.253
		b	-0.656	0.341					-1.922	0.305

Таблица 15.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	logP	V	$\mu$	$\alpha$
индол	0.560	-2.4	38.2	2.14	101.9	2.11	14.49
хинолин	0.599	4.94	40.29	2.03	116.8	2.25	17
пиридин	0.875	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	0.932	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	0.850	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	1.322	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 15.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	logP	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	0.654	1.000					
MR	-0.406	-0.302	1.000				
logP	-0.370	-0.488	0.925	1.000			
V	0.091	0.166	0.832	0.773	1.000		
$\mu$	-0.788	-0.467	-0.062	0.019	-0.403	1.000	
$\alpha$	-0.428	-0.273	0.907	0.916	0.795	0.188	1.000

Таблица 15.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
V	k	0.002	0.010	0.008	0.091	0.31	0.03	0.183	0.864
	b	0.660	1.081					0.611	0.574

logP	k	-0.179	0.224	0.137	0.370	0.28	0.64	-0.798	0.470
	b	1.133	0.366					3.093	0.036
MR	k	-0.019	0.021	0.165	0.406	0.28	0.79	-0.889	0.424
	b	1.509	0.743					2.030	0.112
$\alpha$	k	-0.047	0.050	0.183	0.428	0.28	0.90	-0.947	0.397
	b	1.483	0.672					2.207	0.092
$pK_{BH^+}$	k	0.053	0.031	0.428	0.654	0.23	3.00	1.731	0.158
	b	0.623	0.165					3.782	0.019
$\mu$	k	-0.693	0.271	0.620	0.788	0.19	6.54	-2.558	0.063
	b	2.181	0.524					4.165	0.014

Таблица 15.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $CH_3CN:H_2O$  70:30, полученные при обработке сорбента  $NH_4OH$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	V	k1	-0.005	0.007	0.682	0.826	0.20	3.21	-0.760	0.503
x2	$\mu$	k2	-0.789	0.313					-2.519	0.086
		b	2.947	1.150					2.562	0.083
x1	$\mu$	k1	-0.645	0.282	0.702	0.838	0.19	3.53	-2.284	0.106
x2	$\alpha$	k2	-0.032	0.035					-0.904	0.433
		b	2.515	0.651					3.864	0.031
x1	$pK_{BH^+}$	k1	0.030	0.028	0.726	0.852	0.19	3.97	1.072	0.362
x2	$\mu$	k2	-0.542	0.301					-1.803	0.169
		b	1.763	0.646					2.730	0.072
x1	logP	k1	-0.171	0.140	0.747	0.864	0.18	4.43	-1.224	0.308
x2	$\mu$	k2	-0.687	0.256					-2.688	0.074
		b	2.436	0.536					4.545	0.020
x1	$\mu$	k1	-0.718	0.211	0.829	0.910	0.15	7.26	-3.409	0.042
x2	MR	k2	-0.021	0.011					-1.909	0.152
		b	2.964	0.577					5.134	0.014

Таблица 15.5. П. Многопараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $CH_3CN:H_2O$  70:30, полученные при обработке сорбента  $NH_4OH$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	0.238	0.340	0.862	0.929	0.16	4.17	0.698	0.557
x2	$\mu$	k2	-0.752	0.236					-3.181	0.086
x3	MR	k3	-0.043	0.033					-1.294	0.325
		b	3.396	0.886					3.833	0.062
x1	logP	k1	0.523	0.284	0.967	0.983	0.11	7.39	1.845	0.316
x2	$\mu$	k2	-0.587	0.187					-3.137	0.196
x3	MR	k3	-0.061	0.025					-2.4475	0.247
x4	$pK_{BH^+}$	k4	0.039	0.022					1.792	0.324
		b	3.098	0.633	4.894	0.128				



Таблица 16.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных пиридина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5)

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
пиридин	0.875	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	0.932	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	0.850	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	1.322	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 16.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных пиридина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	0.821	1.000					
MR	0.163	0.682	1.000				
$\log P$	0.467	0.814	0.903	1.000			
V	0.469	0.831	0.918	0.998	1.000		
$\mu$	-0.600	-0.948	-0.877	-0.908	-0.927	1.000	
$\alpha$	0.476	0.836	0.917	0.998	1.000	-0.930	1.000

Таблица 16.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
MR	k	0.006	0.026	0.026	0.163	0,27	0.05	0.233	0.837
	b	0.798	0,852					0.937	0.448
$\log P$	k	0.204	0,274	0.218	0.467	0,24	0.56	0.747	0.533
	b	0.732	0,371					1.971	0.187
V	k	0.007	0.009	0.220	0.469	0,24	0.57	0.752	0.530
	b	0.312	0,915					0.341	0.765
$\alpha$	k	0.060	0.078	0.227	0.476	0,24	0.59	0.766	0,524
	b	0.276	0,946					0.292	0.798
$\mu$	k	-0.449	0.423	0.360	0.600	0,22	1.13	-1.061	0.400
	b	1.793	0,759					2.361	0.142
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	0.323	0.159	0.674	0.821	0,15	4.14	2.035	0.179
	b	-0.921	0.945					-0.975	0.432

Таблица 16.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  70:30, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
	$k_1$	$k_2$								
$x_1$	$\log P$	$k_1$	-0,262	0.795	0.892	0.17	1.94	-0.766	0,584	
$x_2$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$k_2$	0,515					0.307	1.677	0,342
		b	-1.721					1.488	-1.157	0,454
$x_1$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	$k_1$	0.553	0.303	0.820	0.906	0.16	2.29	1.822	0.320

x2	$\alpha$	k2	-0.087	0.097					-0.904	0.532
		b	-1.228	1.047					-1.173	0.449
x1	$pK_{BH^+}$	k1	0.549	0.299	0.821	0.906	0.16	2.30	1.833	0.318
x2	V	k2	-0.010	0.011					-0.906	0.531
		b	-1.256	1.056					-1.189	0.445
x1	MR	k1	-0.059	0.020	0.934	0.966	0.10	7.07	-2.946	0.208
x2	$\mu$	k2	-1.483	0.400					-3.706	0.168
		b	5.533	1.316					4.205	0.149
x1	$pK_{BH^+}$	k1	0.523	0.093	0.970	0.985	0.07	16.43	5.653	0.111
x2	MR	k2	-0.028	0.009					-3.166	0.195
		b	-1.208	0.412					-2.929	0.209
x1	$pK_{BH^+}$	k1	0.985	0.121	0.990	0.995	0.04	52.04	8.138	0.078
x2	$\mu$	k2	1.324	0.230					5.763	0.109
		b	-7.193	0.112					-6.469	0,098

Таблица 17.1. II. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  производных анилина при составе ПФ  $CH_3CN:H_2O$  70:30, полученные при обработке сорбента  $NH_4OH$  (ПМДН-5)

Сорбат	$\ln k_{(70:30)}$	$pK_{BH^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
<i>n</i> -фенилендиамин	1.524	6.08	35.46	-0.65	94	0	13.14
анилин	0.842	4.58	30.76	0.9	91.7	1.48	11.79
<i>N,N</i> -диметиланилин	0.815	5.15	40.49	2.3	127.4	1.58	15.46
<i>n</i> -метиланилин	0.854	5.12	35.8	1.39	108	1.27	13.62
<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	1.340	6.35	54.92	2.6	165.4	0.048	20.48

Таблица 17.2. II. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных анилина при составе ПФ  $CH_3CN:H_2O$  70:30, полученные при обработке сорбента  $NH_4OH$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(70:30)}$	$pK_{BH^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(70:30)}$	1.000						
$pK_{BH^+}$	0.895	1.000					
MR	0.395	0.727	1.000				
$\log P$	-0.417	-0.011	0.669	1.000			
V	0.190	0.569	0.977	0.812	1.000		
$\mu$	-0.979	-0.936	-0.523	0.279	-0.329	1.000	
$\alpha$	0.345	0.690	0.998	0.708	0.987	-0.476	1.000

Таблица 17.3. II. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $CH_3CN:H_2O$  70:30, полученные при обработке сорбента  $NH_4OH$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения	$s_1$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
V	k	0,002	0.036	0.190	0,38	0.11	0,336	0.759
	b	0.831					1.113	0.347
$\alpha$	k	0,034	0.119	0.345	0,36	0,0.40	0,636	0,570
	b	0.571					0.705	0.532
MR	k	0,014	0.156	0.395	0,35	0.55	0,744	0,511
	b	0.517					0.675	0,548

logP	k	-0,108	0,135	0.174	0.418	0,35	0.63	-0.796	0.484
	b	1.216	0,236					5.155	0,014
pK <sub>BH+</sub>	k	0,405	0.116	0.801	0.895	0,17	12.06	3.473	0.040
	b	-1.133	0.640					-1.769	0,175
μ	k	-0,415	0,049	0.959	0.979	0,08	70.59	-8.401	0.003
	b	1.438	0,055					25.957	0.0001

Таблица 17.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,567	0.105	0.943	0.971	0.11	16.54	5.376	0.097
x2	α	k2	-0,051	0.023					-2.233	0.033
		b	-1.258	0,423					-2.972	0.155
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	-0.082	0.175	0.963	0.981	0,09	26.24	-0.470	0.684
x2	μ	k2	-0,487	0,163					-2.975	0.097
		b	1.949	1.089					1.789	0,215
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.403	0,058	0.967	0.983	0.08	29.50	6.955	0,020
x2	logP	k2	-0,105	0.033					-3.186	0,086
		b	-0.985	0,322					-3.062	0,092
x1	μ	k1	-0.446	0.050	0.978	0.989	0.07	45.22	-8.914	0.012
x2	α	k2	-0.015	0.012					-1.330	0.315
		b	1.696	0,200					8.474	0.014
x1	V	k1	-0.002	0.001	0.979	0.989	0.07	45.89	-1.350	0.309
x2	μ	k2	-0.435	0.046					-9.401	0.011
		b	1.645	0,161					10.206	0.009
x1	logP	k1	-0.040	0.025	0.982	0.991	0.06	54.25	-1.583	0.254
x2	μ	k2	-0.396	0.042					-9.447	0.011
		b	1.475	0.051					29.033	0.001

Таблица 17.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 70:30, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0.139	0.319	0.987	0.993	0.08	25.48	0.633	0.640
x2	μ	k2	-0.265	0.213					-1.240	0.432
x3	logP	k3	-0.062	0.046					-1.357	0.404
		b	0.631	1.334					0.473	0.719
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	-0.111	0.126	0.998	0.999	0.03	1481.70	-0.876	0.542
x2	logP	k2	-0.405	0.074					-5.490	0.115
x3	α	k3	0.160	0.039					4.112	0.152
		b	-0.171	0.225					-0.762	0.586

Таблица 18.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания  $\ln k$  азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5)

Сорбат	$\ln k_{(30:70)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
индол	1.141	-2.4	38.2	2.14	101.9	2.11	14.49
хинолин	1.037	4.94	40.29	2.03	116.8	2.25	17
пиридин	1.577	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	2.691	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	2.291	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	3.844	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 18.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(30:70)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(30:70)}$	1.000						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	0.585	1.000					
MR	-0.180	-0.302	1.000				
$\log P$	-0.200	-0.488	0.925	1.000			
V	0.254	0.166	0.832	0.773	1.000		
$\mu$	-0.926	-0.467	-0.062	0.019	-0.403	1.000	
$\alpha$	-0.303	-0.273	0.907	0.916	0.795	0.188	1.000

Таблица 18.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	MR	k	-0.033	0.089	0.033	0.180	1.18	0.13	-0.367
b		3.229	3.124	1.034					0.360
$\log P$	k	-0.376	0.922	0.040	0.200	1.17	0.17	-0.408	0.704
	b	2.680	1.510					1.776	0.150
V	k	0.020	0.039	0.065	0.254	1.16	0.28	0.526	0.627
	b	-0.045	4.097					-0.011	0.992
$\alpha$	k	-0.131	0.205	0.092	0.303	1.14	0.40	-0.637	0.559
	b	3.832	2.766					1.386	0.238
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	0.186	0.129	0.342	0.585	0.97	2.08	1.441	0.223
	b	1.283	0.690					1.859	0.137
$\mu$	k	-3.180	0.649	0.857	0.926	0.45	23.98	-4.897	0.008
	b	8.175	1.255					6.513	0.003

Таблица 18.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
	x1	$\mu$	k1	-3.093	0.874	0.935	0.49	10.44	-4.323
x2	$\alpha$	k2	-0.058	0.090					-0.644

		b	8.778	1.649					5.323	0,013
x1	V	k1	-0.011	0.018	0.874	0.935	0.49	10.39	-0.631	0.573
x2	μ	k2	-3.376	0.770					-4.385	0.022
		b	9.741	2.828					3.444	0.041
x1	pK <sub>BH+</sub>	k1	0,062	0,070	0.887	0.942	0.47	11.74	0.886	0,441
x2	μ	k2	-2.868	0.755					-3.798	0,032
		b	7.307	1.620					4.510	0,020
x1	logP	k1	-0.343	0.360	0.890	0.943	0.46	12.16	-0.952	0.411
x2	μ	k2	-3.168	0.657					-4.819	0.017
		b	8.684	1.378					6.301	0.008
x1	μ	k1	-3.231	0.583	0.914	0.956	0.41	15.94	-5.544	0.253
x2	MR	k2	-0,043	0.031					-1.409	0.012
		b	9.774	1.597					6.120	0.009

Таблица 18.5. П. Многопараметрические корреляционные уравнения для азотсодержащих гетероциклических соединений при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

$$y = k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3 + b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	0.538	0.979	0.925	0.962	0.46	8.25	0.549	0.638
x2	μ	k2	-3.307	0.680					-4.866	0.040
x3	MR	k3	-0.092	0.095					-0.968	0.435
		b	10.751	2.549					4.219	0.052
x1	logP	k1	1,157	1,261	0.958	0.979	0.49	5,65	0.918	0.527
x2	μ	k2	-2,949	0.831					-3,549	0.175
x3	MR	k3	-0.131	0.111					-1,188	0.445
x4	pK <sub>BH+</sub>	k4	0,084	0,097					0,874	0.543
		b	10,104	2,812				3,593	0,173	

Таблица 19.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5)

Сорбат	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
пиридин	1.577	5.23	23.84	0.65	82.7	2.2	9.73
2-метилпиридин	2.691	5.97	33.17	1.11	98.9	1.72	11.56
2-этилпиридин	2.291	5.9	37.7	1.7	420.07	1.673	13.4
2,6-диметилпиридин	3.844	6.6	33.7	1.68	425.8	1.516	13.4

Таблица 19.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания lnk производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

Корреляции	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>BH+</sub>	MR	logP	V	μ	α
lnk <sub>(30:70)</sub>	1.000						
pK <sub>BH+</sub>	0.980	1.000					
MR	0.527	0.682	1.000				
logP	0.695	0.814	0.903	1.000			
V	0.712	0.831	0.918	0.998	1.000		
μ	-0.870	-0.948	-0.877	-0.908	-0.927	1.000	
α	0.718	0.836	0.917	0.998	1.000	-0.930	1.000

Таблица 19.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
MR	k	0.085	0.097	0.278	0.527	0,99	0.77	0.878	0.472
	b	-0.136	3.155					-0.043	0.970
logP	k	1.308	0,956	0.483	0.695	0,83	1.87	1.367	0.305
	b	0.920	1.298					0.709	0.552
V	k	0.043	0.030	0.508	0.712	0,81	2.06	1.436	0.287
	b	-1.851	3.127					-0.592	0.614
α	k	0.387	0.265	0.516	0.718	0,81	2.13	1.460	0,282
	b	-2.059	3.217					-0.640	0.588
μ	k	-2.797	1.119	0.757	0.870	0,57	6.24	-2.498	0.130
	b	7.571	2.010					3.767	0.064
pK <sub>ВН+</sub>	k	1.660	0.235	0.961	0.980	0,23	49.73	7.052	0.019
	b	-7.233	1.399					-5.170	0.035

Таблица 19.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных пиридина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр		Коэффициент уравнения		s <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач
x1	logP	k1	-0,577	0,271	0.993	0.997	0.14	71.09	-2.130	0,279
x2	pK <sub>ВН+</sub>	k2	2.082	0.244					8.544	0,074
		b	-8.996	1.180					-7.624	0,083
x1	pK <sub>ВН+</sub>	k1	2.126	0.209	0.995	0.998	0.11	105.58	10.172	0.062
x2	V	k2	-0.020	0.007					-2.684	0.227
		b	-7.925	0.737					-10.747	0.059
x1	pK <sub>ВН+</sub>	k1	2.134	0.212	0.995	0.998	0.11	105.02	10.059	0.063
x2	α	k2	-0.181	0.068					-2.676	0.228
		b	-7.868	0.732					-10.746	0.059
x1	pK <sub>ВН+</sub>	k1	2.608	0.316	0.996	0.998	0.10	141.98	8.255	0.077
x2	μ	k2	1.898	0.600					3.165	0.195
		b	-16.223	2.902					-5.589	0,113
x1	MR	k1	-0.165	0.014	0.998	0.999	0.07	289.28	-11.817	0.054
x2	μ	k2	-5.677	0.278					-20.428	0.031
		b	17.991	0.914					19.689	0.032
x1	pK <sub>ВН+</sub>	k1	1.966	0.078	0.999	0.999	0.05	441.60	25.242	0.025
x2	MR	k2	-0.043	0.007					-5.760	0.109
		b	-7.672	0.347					-22.117	0.029

Таблица 20.1. П. Некоторые физико-химические свойства и логарифмы факторов удерживания lnk производных анилина при составе ПФ CH<sub>3</sub>CN:H<sub>2</sub>O 30:70, полученные при обработке сорбента NH<sub>4</sub>OH (ПМДН-5)

Сорбат	lnk <sub>(30:70)</sub>	pK <sub>ВН+</sub>	MR	logP	V	μ	α
<i>n</i> -фенилендиамин	2.952	6.08	35.46	-0.65	94	0	13.14
анилин	1.001	4.58	30.76	0.9	91.7	1.48	11.79

<i>N,N</i> -диметиланилин	1.719	5.15	40.49	2.3	127.4	1.58	15.46
<i>n</i> -метиланилин	1.092	5.12	35.8	1.39	108	1.27	13.62
<i>N,N,N',N'</i> -тетраметил- <i>n</i> -фенилендиамин	4.031	6.35	54.92	2.6	165.4	0.048	20.48

Таблица 20.2. П. Коэффициенты парной корреляции некоторых физико-химических свойств и логарифмов факторов удерживания  $\ln k$  производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

Корреляции	$\ln k_{(30:70)}$	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	MR	$\log P$	V	$\mu$	$\alpha$
$\ln k_{(30:70)}$	1.000						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	0.958	1.000					
MR	0.811	0.727	1.000				
$\log P$	0.121	-0.011	0.669	1.000			
V	0.672	0.569	0.977	0.812	1.000		
$\mu$	-0.896	-0.936	-0.523	0.279	-0.329	1.000	
$\alpha$	0.779	0.690	0.998	0.708	0.987	-0.476	1.000

Таблица 20.3. П. Однопараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=kx+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач
	k	b							
$\log P$	k	0.122	0,579	0.015	0.121	1.49	0.04	0.211	0.846
	b	1.999	1.011						
V	k	0,029	0.018	0.452	0.672	1.11	2.47	1.572	0.214
	b	-1.222	2.207						
$\alpha$	k	0,300	0.139	0.607	0.779	0,94	4.64	2.155	0,120
	b	-2.314	2.119						
MR	k	0,114	0.048	0.657	0.811	0,88	5.75	2.398	0,096
	b	-2.336	1.915						
$\mu$	k	-1.488	0,425	0.803	0.896	0,67	12.27	-3.503	0.039
	b	3.462	0,477						
$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k	1.700	0.293	0.918	0.958	0,43	33.65	5.801	0.010
	b	-7.116	1.610						

Таблица 20.4. П. Двухпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	$r$	$s$	F-расп.	t-стат.	p-знач			
	k1	k2										
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	1.713	0.918	0.958	0.53	11.22	1.674	0,236			
	x2	$\mu$	k2							0.013	0.013	0,991
		b	-7.196							6.380	-1.128	0,376
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	1.702	0.935	0.967	0.47	14.46	5.336	0,033			
	x2	$\log P$	k2							0.132	0.182	0,542
		b	-7.302							7.772	-4.121	0,054
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	1.424	0.945	0.972	0.43	17.10	3.494	0.073			
	x2	$\alpha$	k2							0.087	0.088	0.981

		b	-6.903	1.635					-4.223	0.052
x1	V	k1	0.018	0.006	0.963	0.981	0.35	26.19	2.947	0.098
x2	$\mu$	k2	-1.257	0.238					-5.274	0.034
		b	1.131	0,830					1.362	0.306
x1	$\mu$	k1	-1.128	0.252	0.964	0.982	0.35	26.96	-4.466	0.047
x2	$\alpha$	k2	0.176	0.059					2.998	0.096
		b	0.530	1.009					0.525	0.652

Таблица 20.5. П. Трехпараметрические корреляционные уравнения для производных анилина при составе ПФ  $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$  30:70, полученные при обработке сорбента  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ПМДН-5).

$$y=k_1x_1+k_2x_2+k_3x_3+b$$

Параметр	Коэффициент уравнения		$s_i$	$R^2$	r	s	F-расп.	t-стат.	p-знач	
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	0,286	0.965	0.983	0.48	9,31	0,186	0.883	
x2	$\mu$	k2	-0,917					1,187	-0,773	0.581
x3	$\alpha$	k3	0.156					0.133	1.169	0.450
		b	-0,922					7,949	-0,116	0.926
x1	$\text{pK}_{\text{BH}^+}$	k1	-0.866	0.985	0.993	0.31	22.90	-0.624	0.645	
x2	logP	k2	-1.368					0.810	-1.688	0.340
x3	$\alpha$	k3	0.799					0.427	1.873	0.312
		b	-3.234					2.472	-1.308	0.415