2021 14 (4)

Chemistry

Journal of Siberian Federal University

Журнал Сибирского федерального университета Химия

ISSN 1998-2836 (Print) ISSN 2313-6049 (Online) **ISSN 1998-2836 (Print)** ISSN 2313-6049 (Online)

2021 14(4)

Журнал Сибирского федерального университета Химия

Journal of Siberian Federal University Chemistry

Издание индексируется Scopus (Elsevier), Emerging Sources Citation Index (WoS, Clarivate Analytics), Российским индексом научного цитирования (НЭБ), представлено в международных и российских информационных базах: Chemical Abstracts, Ulrich's periodicals directiory, ProQuest, EBSCO (США), Google Scholar, КиберЛенинка.

Включено в список Высшей аттестационной комиссии «Рецензируемые научные издания, входящие в международные реферативные базы данных и системы цитирования».

Журнал Сибирского федерального университета. Химия. Journal of Siberian Federal University. Chemistry.

Учредитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) Главный редактор: Б.Н. Кузнецов. Редактор И.А.Вейсиг. Корректор С.В.Хазаржан. Компьютерная верстка Е.В. Гревцовой

№ 4. 30.12.2021. Индекс: 42329. Тираж: 1000 экз.

Свободная цена

Адрес редакции и издательства: 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79, оф. 32-03. Отпечатано в типографии Издательства БИК СФУ 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 82а.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 77-28726 от 29.06.2007 г., выданное Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций,

связи и охраны культурного наследия.

http://journal.sfu-kras.ru

Подписано в печать 17.12.2021. Формат 84х108/16. Усл. печ. л. 13,0. Уч.-изд. л. 12,5. Бумага тип. Печать офсетная. Тираж 1000 экз. Заказ № 15270. Возрастная маркировка в соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ: 16+

CHIEF EDITOR

Boris N. Kuznetsov, Doctor of Chemistry, Professor. Deputy Director of Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS. Professor of Siberian Federal University

EDITORIAL BOARD

- N.V. Chesnokov, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- L.K. Altunina, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia;
- N.G. Bazarnova, Altai State University, Barnaul, Russia;
- V.A. Babkin, A.E. Favorsky, Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Scientific Research Institute Federal Research Centre for Projects Evaluation and Consulting Services, Irkutsk, Russia;
- V.M. Denisov, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- Z.R. Ismagilov, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science SB RAS, Kemerovo, Russia;
- S.V. Kachin, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- S.D. Kirik, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Likholobov, Institute of Hydrocarbon Processing SB RAS, Omsk Scientific Center SB RAS, Omsk, Russia;
- Yu.L. Mikhlin, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- A.I. Rubaylo, Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.V. Ryazanova, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, Russia;
- V.A. Sobyanin, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia;
- V.E. Tarabanko, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- T.G. Shendrik, Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine;
- V.E. Agabekov, Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus;
- O.P. Taran, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia;
- Vicente L. Cebolla, Instituto de Carboquímica, Spain;
- K.M. Neyman, Universitat de Barcelona, Spain;
- Celzard Alain, University of Lorraine, Institut Jean Lamour Nancy, Lorraine, France.

CONTENTS

Eugene V. Dokuchits and Tatyana P. Minyukova Synthesis of Higher Alcohols on Silver-promoted LaCo- and LaCoCu-Perovskites	437
Mehran Pourhossein, Alireza Golaghaei,	
Kamin Khaghani and Babak Paknezhad Illumeatund essisted Emulaified Microsoftwarting Fallowed by High Oarformones Liquid	
Chromatography for Permethrin	447
Dmitry O Vigul Valary F. Tarahanka	
Yulia V. Chelbina and Vladimir A. Levdansky	
Catalytic oxidation of Cedar Bark (Pinus Sibirica) with Oxygen to Vanillin and Pulp	
Bekhzod B. Yogubov, Akhmadion Ibadullaev.	
Dilnora Q. Yoqubova and Elmira U. Teshabaeva	
Prospects and Development of Research of Composite Elastomer Materials	464
Elena V. Borodina, Svetlana L. Didukh-Shadrina,	
Vladimir N. Losev and Anatoly K. Trofimchuk	
Adsorption Separation of Arsenic(III) and Arsenic(V) using Functionalized Silica Gels	477
Mikhail V. Shashkov, Yulia S. Sotnikova,	
Pavel A. Dolgushev and Maria V. Alekseeva	
Development of Comprehensive Analysis of Pyrolysis Products for Lignocellulose Raw Materials	
and Sludge Sediments by Chromatographic Methods	489
Ekaterina A. Kutikhina and Tatiana A. Vereshchagina	
Sorption Properties of ZrO ₂ -Analcime Composites in Relation to Cs(1) and Sr(11)	502
Anna A. Kravchenko, Irina V. Nikolaeva and Stanislav V. Palesskiy Determination of Bara Farth Floments in Olant Samolas by ICO MS with Microwaya Direction	515
Netelina V Eiletene Nederlehe E Keenlike and Anturen S. Anturchin	
The Physicochemical Analysis of Bayerite Al(OH) $\rightarrow \gamma_z Al O$ Transformation	527
Maxim A Lutochkin Franck Rataboul Laurent Diakovitch	
Yuriv N. Malvar and Boris N. Kuznetsov	
Composition and Structure of Ethanol-Lignins of Coniferous and Deciduous Wood	
and Products of their Catalytic Telomerization with 1,3-Butadiene	539
Galina V. Burmakina, Dmitry V. Zimonin,	
Victor V. Verpekin and Anatoly I. Rubaylo	
Electrochemical Study of the Reduction of Levulinic Acid in Acetonitrile on Various Electrodes	552
Tatyana A. Kenova, NikolayA. Zos'ko,	
Valentin V. Sychev and Oxana P. Taran	
Electrocatalytic Conversion of Levulinic Acid in Acid Medium	561
Vasily N. Romanov, Natalia S. Kozulina, Tatiana A. Snitkova,	
Albina V. Vasilenko, Mikhail A. Mikhailets, Alexey G. Lipshin,	
Mikhail Yu. Belash, Evgenia V. Veprikova,	
Anatoly A. Sobolev and Uxana P. Iaran	
its Effectiveness in Growing Wheat in the Agricultural Zone of the Krasnovarsk Territory	570
to Encervences in Growing wheat in the regionitural Zone of the Mashoyalsk Tellitoly	
Viktoria E. Suprunchuk	
High-Intensity Low-Frequency Ultrasonic Treatment of Sulfated Polysaccharide from Brown Algae	582

СОДЕРЖАНИЕ

Е.В. Докучиц, Т.П. Минюкова Синтез высших спиртов на LaCo- и LaCoCu-перовскитах, промотированных серебром	
Меходи Пурукоссейн Алиреза Голагай	
Рамин Хагани, Бабак Пакнежад	
Эмульгированная микроэкстракция с помощью ультразвука с последующей	
высокоэффективной жидкостной хроматографией для перметрина	447
Д.О. Вигуль, В.Е. Тарабанько,	
Ю.В. Челбина, В.А. Левданский	
Каталитическое окисление коры кедра (Pinus Sibirica) кислородом в ванилин	
и целлюлозу	457
Б.Б. Якубов, А. Ибадуллаев,	
Д.К. Якубова, Э.У. Тешабаева	
Исследования наполненных композиционных эластомерных материалов	
Е.В.Бородина, С.Л. Дидух-Шадрина,	
В. Н. Лосев, А. К. Трофимчук	
Сорбционное разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) с помощью	477
функционализированных силикагелей	
М.В. Шашков, Ю.С. Сотникова,	
П.А. Долгушев, М.В. Алексеева	
Разработка комплексного анализа продуктов пиролиза лигноцеллюлозного сырья	490
и иловых осадков хроматографическими методами	4 07
Е.А. Кутихина, І.А. Верещагина	502
Сороционные своиства композиции ZrO ₂ -анальцим в отношении Cs(1) и Sr(11)	
А.А. Кравченко, И.В. Николаева, С.В. Палесский	
Использование микроволнового разложения для определения редкоземельных элементов	515
П.В. Филатова, П. Ф. Косенко, А.С. Артюшин	527
Физико-химический анализ перехода байерита $AI(OII)_3$ в γ - AI_2O_3	
М.А. Лутошкин, Ф. Ратабоул,	
Л. Дьякович, Ю. п. Маляр, Л. п. Кузнецов Состав и сторолима отопольного крайной и листронной кооросники и поолинтор	
состав и строение этаноллигнинов хвоиной и лиственной древесины и продуктов	539
Г. Б. Бурмакина, Д. Б. Эимонин, В В Веопекин А И Рубайло	
Электоохимическое изучение восстановления левулиновой кислоты в ацетонитоиле	
на различных электродах	
Т.А. Кенова, Н.А. Зосько.	
В.В. Сычев. О.П. Таоан	
Электрокаталитическая конверсия левулиновой кислоты в кислой среде	561
В. Н. Романов, Н. С. Козулина, Т.А. Сныткова, А.В. Василенко,	
М.А. Михайлец. А.Г. Липшин, М.Ю. Белаш.	
Е.В. Веприкова, А.А. Соболев, О.П. Таран	
Свойства гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок	
и исследование их эффективности при выращивании пшеницы в земледельческой зоне	
Красноярского края	570
В.Е. Супрунчук	
Низкочастотная высокоинтенсивная ультразвуковая обработка сульфатированного	
полисахарида бурых водорослей	

DOI: 10.17516/1998-2836-0252

УДК 661.725.9:544.478.1

Synthesis of Higher Alcohols on Silver-promoted LaCoand LaCoCu-Perovskites

Eugene V. Dokuchits* and Tatyana P. Minyukova

FRC «Boreskov Institute of Catalysis SB RAS» Novosibirsk, Russian Federation

Received 22.08.2021, received in revised form 28.09.2021, accepted 03.11.2021

Abstract. LaCoO₃ and LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ perovskites supported on highly dispersed mesoporous silica KIT-6 were impregnated with silver nitrate ($n_{Ag}/n_{Co} = 4/99$ and 8/99). The phase composition of the initial samples and samples after catalytic tests in syngas conversion and catalytic characteristics have been investigated. The regularities of the transformation of samples in the process of reduction in a hydrogen-containing gas have been studied. It is shown that, for the LaCoO₃ sample, with an increase in the silver content, the activity and selectivity for higher alcohols increase from 6 to 23 %. The maximum interaction of cobalt with silver is observed at a silver content of 4 %. At a higher content, part of the cobalt is reduced regardless of the influence of silver due to its faster agglomeration. This leads to a stronger amorphization of the reduced sample and a sharp increase in its activity. The LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ sample exhibits a higher selectivity for higher alcohols (36 %) due to the effect of copper. Silver promotion of the sample allows achieving the maximum selectivity for higher alcohols of 56 % with a silver content of 4 %. A further increase in the silver content leads to a sharp decrease in the selectivity for higher alcohols (41 %) and the appearance of CO₂ due to the saturation of copper-containing particles with silver and a decrease in the interaction of cobalt with copper.

Keywords: syngas conversion, synthesis of higher alcohols, silver-promoted La-Co catalysts.

Acknowledgements. This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the governmental order for Boreskov Institute of Catalysis (project AAAA-A21–121011390054–1). The XRD, AES studies were carried out using facilities of the shared research center «National center of investigation of catalysts» at Boreskov Institute of Catalysis. The authors are grateful to Dr. Yu. N. Bespalko for her aid in the work.

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0). * Corresponding author E-mail address: oschtan@catalysis.ru

ORCID: 0000-0001-9052-1413 (Dokuchits); 0000-0002-0781-9700 (Minyukova)

Citation: Dokuchits, E. V., Minyukova, T. P. Synthesis of higher alcohols on silver-promoted LaCo- and LaCoCu-perovskites, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 437–446. DOI: 10.17516/1998-2836-0252

Синтез высших спиртов на LaCoи LaCoCu-перовскитах, промотированных серебром

Е.В. Докучиц, Т.П. Минюкова

Институт катализа им. Г.К. Борескова ФИЦ СО РАН Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Перовскиты LaCoO₃ и LaCoO_{.7}Cu_{0.3}O₃, нанесенные на высокодисперсный мезопористый кремнезем KIT-6, пропитывались нитратом серебра ($n_{Ag}/n_{Co} = 4/99$ и 8/99). Исследован фазовый состав исходных образцов и образцов после каталитических испытаний в конверсии синтез-газа и каталитические характеристики образцов. Изучены закономерности превращения образцов в процессе восстановления в водородсодержащем газе. Показано, что для образца LaCoO₃ с ростом содержания серебра увеличивается активность и селективность по высшим спиртам с 6 до 23 %. Максимальное взаимодействие кобальта с серебром наблюдается при содержании 4 % серебра. При большем содержании часть кобальта восстанавливается независимо от влияния серебра вследствие его более быстрой агломерации. Это приводит к более сильной аморфизации восстановленного образца и резкому росту его активности. Образец LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ проявляет более высокую селективность по высшим спиртам (36 %) благодаря влиянию меди. Промотирование образца серебра в 4 %. Дальнейшее увеличение содержания серебра приводит к резкому снижению селективности по высшим спиртам (41 %) и появлению СО₂ вследствие насыщения медьсодержащих частиц серебром и снижению взаимодействия кобальта с медью.

Ключевые слова: конверсия синтез-газа, синтез высших спиртов, промотированные серебром La-Co-катализаторы.

Благодарности. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного заказа для Института катализа имени Борескова (проект АААА-А21–121011390054–1). Исследования XRD, AES проводились с использованием средств совместного исследовательского центра «Национальный центр исследований катализаторов» в Институте катализа им. Борескова. Авторы благодарны к.х.н. Ю. Н. Беспалко за помощь в работе.

Цитирование: Докучиц, Е. В. Синтез высших спиртов на LaCo- и LaCoCu-перовскитах, промотированных серебром / Е.В. Докучиц, Т.П. Минюкова // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 437–446. DOI: 10.17516/1998-2836-0252

1. Introduction

Conversion of syngas obtained via the processing of biomass or conversion of carbon dioxide [1, 2, 3] into various valuable chemical products (hydrocarbons, higher alcohols) will make it possible to abandon the use of natural fuel. Cobalt catalysts are the most effective for the conversion of syngas. Promotion of cobalt-containing catalysts is an important way of their modification in order to significantly reduce the reduction temperature, increase the activity, and control the selectivity for higher hydrocarbons and alcohols. The conventional promoters of these catalysts are expensive noble metals [4]. At the same time, in recent years, the possibility of using cheaper metals as promoters of cobalt-containing catalysts has been actively studied. Promotion with Group 11 metals (Cu, Ag, Au) is considered as the most promising replacement for precious metals. The most effective among these metals is Ag, which provides a significant increase in the activity of catalysts with Ag content increase compared to Au and Cu [5]. It can be explained by the formation of a larger amount of the metastable β -Co phase with a hexagonal close-packed lattice during reductive activation in an Agcontaining catalyst [6]. In this case, a high content of Cu and Au leads to a decrease in the activity of the catalyst, which is caused by the coating of the edges of cobalt clusters with a promoter [5]. Silver has a fundamentally different atomic structure in comparison with copper, gold and platinum, and promotion with silver has little effect on selectivity, but a significant content leads to a decrease in activity [7].

It was shown with DFT method [8], that the rate of syngas conversion over Co-containing catalysts is controlled by CO dissociation and oxygen removal through the formation of water. Silver promotion of the cobalt surface decreases the rate of structure-sensitive CO dissociation and structure-sensitive reaction of subsequent hydrogenation. It leads to a longer lifetime of the intermediate CH_x compounds and, accordingly, to an increase in the probability of chain growth. In this case, the rate of oxygen removal in the presence of silver increases [9]. It has been shown [10] that the process of oxygen hydrogenation on silver includes a fast stage of the formation of adsorbed hydroxyl groups, which are then slowly removed in the form of water. It can be assumed that, in the case of the formation of silver clusters on the surface of cobalt clusters, silver can both facilitate the incorporation of an associatively adsorbed CO molecule into CH_x -Co followed by hydrogenation and lead to termination of the CH_x -Co chain. In both cases, an increase in selectivity to alcohols will be observed.

A combination of Ag and other metals promotion of Co-containing catalysts may give an interesting result. Thus, promotion with lanthanum [11] improves the overall reducibility of cobalt and the surface area of the cobalt, which leads to an increase in the overall catalytic activity. Introduction of lanthanum into the catalytic system makes it possible to suppress the formation of carbon dioxide, as in the case of the Fe-Cu-La sample [12] and perovskite $LaCo_{0.7}Ni_{0.3}O_3$ [13]. It turns out to be important in the case of the promotion of a cobalt-containing catalyst with copper, which, together with the presence of lanthanum, leads to a significant increase in the selectivity for higher alcohols [14, 15]. In this case, copper-containing catalysts are conventional catalysts for a water-gas shift reaction, which inevitably leads to CO_2 formation.

In the present paper, we studied the effect of silver promotion of oxide precursors $LaCoO_3$ and $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ of a perovskite-type structure, supported on KIT-6 silica, on the activity and selectivity for higher alcohols in the conversion of syngas. It was proposed, that the inclusion of lanthanum,

cobalt, and copper cations in the perovskite structure would ensure their strong interaction at the stage of sample reduction and provide the best synergistic effect.

2. Experimental

The oxide samples were synthesized with the citrate method by mixing metal nitrates, citric acid, water, alcohol, and KIT-6 silica, described elsewhere [16]. KIT-6 silica was partially removed by leaching in NaOH solution [17]. The synthesized samples were characterized by chemical analysis (Optima 4300 DV, Perkin Elmer), X-ray diffraction (D8, Bruker), and thermal analysis (Netzsch STA 409) in an Ar + H₂ mixture (1/1). The resulting finely dispersed samples were divided into 3 portions, two of them were impregnated with an aqueous solution of silver nitrate based on the atomic ratio Ag/Co = 4/99 and 8/99 according to the established cobalt content in the sample. Then the samples were dried in air in a place protected from direct sunlight with occasional thorough mixing.

Catalytic tests with a duration of 18–19 h were performed in a periodic mode in a flow laboratory reactor at a temperature of 240 °C, a pressure of 2 MPa, and the following gas composition: $CO/H_2 = 1/2$ and 10 % nitrogen (an internal standard). A powder with a grain size of 0.14–0.25 mm was prepared from the sample. The reductive activation of the samples before catalytic measurements was carried out in a flow of an H₂/Ar mixture at temperature 500 °C for LaCoO₃ sample and 330 °C for LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ sample, based on the results of DTA. GHSV was selected in such a way that CO conversion was not high and close for all the samples, that is, the tests took place under similar conditions. The composition of the gaseous products was analyzed continuously. Liquid products were collected and analyzed after the reaction.

3. Results and discussion

According to XRD data, the synthesized samples $LaCoO_3/KIT-6 \mu LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3/KIT-6$ consist of a phase with a perovskite structure with a rhombohedral lattice $R\overline{3}c$ (LaCoO₃ – ICDD PDF2 00–048–0123) (Fig. 1). It should be noted that the samples consist of only one phase; no cobalt or copper oxides are observed.



Fig. 1. Diffraction patterns of initial samples $LaCoO_3/KIT-6$ and $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3/KIT-6$. All reflexes belong to the perovskite phase

- 440 -

The transformations during reductive activation were investigated by thermal analysis. According to thermal analysis in the Ar+H₂ mixture data (Fig. 2) for all samples, a weight loss effect is observed in the region of 130 °C, corresponding to the removal of adsorbed water. In the case of LaCoO₃ reduction, three exothermic effects are observed: 357, 478, and 677 °C. The first two peaks refer to sequential cobalt reduction: $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ and $Co^{2+} \rightarrow Co^{0}$ [18]. The mass loss values for these two stages of cobalt reduction turn out to be close, although they should correlate as 1/2. The close value of the weight loss with a thermal effect of 677 °C indicates that this effect is related to the reduction of a part of the cobalt at this temperature. An increase in the temperature of Co^{2+} reduction to 677 °C may be due to the influence of the support, which leads to the formation of hardly reducible cobalt silicate Co_2SiO_4 [19]. Promotion of LaCoO₃ with silver nitrate slightly changes the pattern of cobalt reduction. The main effect is traced in a decrease in the temperature of the first stage of reduction of cobalt $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$ and its prolongation. In this case, an increase in the silver content leads to a stronger shift towards lower temperatures. The second thermal effect during the promotion of LaCoO₃ with silver also shifts somewhat to the region of lower temperatures. It can be assumed that the optimal silver content, at which the maximum interaction of cobalt with silver is ensured, is located near the $n_{Ag}/n_{Co} = 4/99$ region, which is consistent with the data of other authors. [5]. In the samples promoted with silver, some of the Co²⁺ cations are also reduced at temperatures above 600 °C due to the formation of cobalt silicate, which is a result of the deep interaction of the perovskite phase with KIT-6 silica and its partial incorporation into the perovskite structure [16].

A similar picture is observed for the $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ samples. Most of the cations of cobalt and copper are reduced together at a temperature of 266 °C with the formation, probably, of bimetallic



Fig. 2. DTA data of samples in a hydrogen-containing mixture: (a) LaCoO₃/KIT-6, (b) 4 %Ag/LaCoO₃/KIT-6, (c) LaCo_{0.7}Ti_{0.3}O₃/KIT-6, (d) 4 %Ag/LaCo_{0.7}Ti_{0.3}O₃/KIT-6

- 441 -

Cu-Co particles. However, some of the copper and cobalt cations are reduced separately: for copper cations - 238 °C; for cobalt cations - 327, 432, 639 °C. The reduction temperatures of cobalt cations are close to the reduction temperatures in the case of the silver-promoted LaCoO₃ sample. The separate reduction of cobalt and copper cations is apparently related to the cations located on the surface of the perovskite phase. A low proportion of separately reducible cobalt cations leads to a weakly pronounced thermal effect of the reduction of cobalt at temperatures above 600 °C caused by the formation of cobalt silicate. The promotion of copper-containing perovskite with silver significantly changes the nature of the reduction of the samples. So, in the case of a silver content of 4 %, the reduction of copper with cobalt starts at a temperature of less than 200 °C with a maximum at 222 °C. Thermal effects are observed corresponding to the separate reduction of some of the cobalt cations: 351, about 440 and 638 °C. Probably due to the close surface tension [20] of copper and silver, a similar crystal lattice (Fm $\overline{3}$ m) and the possibility of the formation of binary alloys of any composition [21] silver modifies the surface of the formed Cu-Co particles with suppression of the complete reduction of cobalt. With a further increase in the silver content (8 %), in addition to the analogous stage of the combined reduction of copper with cobalt, thermal effects of the separate reduction of cobalt from copper are also observed. In this case, the first stage of cobalt reduction occurs at a temperature of about 300 °C. We believe that the maximum silver content that can be associated with the forming Cu-Co particles in this system is in the range from 4 % to 8 %. With a further increase in the silver content to 8 %, some of the silver is unbound with such particles and can affect the reduction of the remaining cobalt cations, lowering the observed reduction temperature, similar to the reduction of cobalt in the 4 %Ag/LaCoO₃ sample.

According to the observed regularities of the reduction of samples with hydrogen, one should expect that in the case of the separate reduction of cobalt cations from the reduction of silver and copper, in addition to the particles of cobalt modified by copper and / or silver, an unmodified cobalt particles will also appear. Such samples should have a higher activity in syngas conversion. This is due to the fact that silver on the surface of cobalt particles occupies the most active centers, reducing the overall activity of such particles, while, however, contributing to an increase in the selectivity for alcohols, an increase in the chain length, and a decrease in the selectivity for light hydrocarbons [9]. To reduce the samples, a temperature was chosen that ensures the complete reduction of cobalt, with the exception of the forming phase of cobalt silicate. It was 500 °C for samples based on LaCoO₃ and 330 °C for samples based on LaCoO₃.

The results of catalytic tests of the samples in syngas conversion are consistent with the assumption made above. Thus, in the case of LaCoO₃, with an increase in the silver content, the activity and selectivity for alcohols increases significantly (Table 1) with a simultaneous decrease in the selectivity for paraffins. The constant value of the distribution parameter of alcohols α indicates that CH_x hydrocarbon particles are formed on cobalt particles, and silver clusters are responsible for their termination by the introduction of an associatively adsorbed CO molecule. Correspondingly, with an increase in the silver content, the selectivity for alcohols increases. The fraction of alcohols is represented in the overwhelming majority of primary alcohols, which excludes the possibility of their synthesis by hydration of olefins.

In the case of the $LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O_3$ sample, the promotion with silver decreases the activity of the samples, probably due to a decrease in the activity of copper-containing metal particles, including the

	n. /	S	S GHSV	V	Saa	Sau	Se	ROH, C ₁₋₆		RH, C ₉₋₁₆				
Sample	n _{Ag} /	m^2/g	h ⁻¹	лсо, %	% ²	%.	% %	S,	(LASE	Y	(LASE	S,	Y	en/
	0	U						% CASF	1	WASF	%	1	an	
LaCoO ₃	-	117	2350	22.4	0	18.7	14.9	6.1	0.41	9	0.82	60.6	52	0.21
4 %Ag/LaCoO ₃	4/99	- ^a	2480	24.8	0	17.1	11.6	13.0	0.39	25	0.83	58.3	64	0.12
8 %Ag/LaCoO ₃	8/99	_a	3340	22.5	0	19.0	12.2	23.2	0.40	57	0.81	45.6	205	0.11
LaCo _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	-	193	1320	19.3	0	21.1	13.7	36.4	0.40	24	0.78	28.8	15	0.08
4 %Ag/LaCo _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	4/99	_a	940	15.4	0	20.8	13.3	55.8	0.39	21	0.78	10.1	2	0.13
8 %Ag/LaCo _{0.7} Cu _{0.3} O ₃	8/99	_ ^a	1060	18.5	2.1	17.3	12.8	41.4	0.40	24	0.79	26.4	9	0.11

Table 1. Catalytic properties of samples on mesoporous silica KIT-6 in the syngas conversion at pressure of 2 MPa and 240 °C and gas composition $H_2/CO = 2/1$

^a – the specific surface area was not measured for the samples impregnated with silver nitrate, since the method requires a thermal pretreatment, which can cause changes in the texture of the samples that are difficult to identify. Table designations: S_{sa} – specific surface area of samples; *GHSV* – gas hourly space velocity (h^{-1}); S – selectivity of CO

Table designations: S_{sa} – specific surface area of samples; GHSV - gas houry space velocity (h^2) ; S – selectivity of CO consumption for the corresponding reaction products (%); X – conversion of CO (%); ROH – alcohols; RH – paraffins; Y – is the yield of product (mg/g_{cat}×h); α_{ASF} – the Anderson-Schultz-Flory parameter (α_{2-5} for alcohols, α_{11-20} for paraffins); en/an – olefin to paraffin ratio.

formation of bimetallic Ag-Cu particles. In this case, the distribution parameter of alcohols for coppercontaining samples is similar to samples based on $LaCoO_3$, which also indicates the formation of CH_x particles on cobalt particles, followed by the introduction of a CO molecule associatively adsorbed on copper or silver into CH_x -Co, followed by hydrogenation.

The selectivity for methane and light hydrocarbons for all samples weakly depends on the sample composition. The alcohol selectivity for silver-promoted LaCoO₃ samples increases with increasing silver content. In the case of samples based on LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃, the alcohol selectivity reaches a maximum at a silver content of 4 %, and at 8 % it significantly decreases due to the binding of all cobalt and copper to silver clusters. In this case, the promotion of cobalt with copper provides a significant increase in the selectivity for higher alcohols and, probably, in the case of the introduction of silver on the 4 %Ag/LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ sample, reaches its maximum values. This allows us to consider this sample as the most promising for the synthesis of higher alcohols by syngas conversion.

The high silver content in the sample of 8 %Ag/LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ leads to the appearance CO₂ in the products of syngas conversion, that may be caused by a decrease in the strength of interaction between copper and cobalt due to the effect of silver, as indicated in the results of thermal analysis. The ratio of olefins to paraffins for all samples modified with silver is similar, but lower in comparison with the unpromoted sample of LaCoO₃, indicating that silver inhibits the activity of β -hydride elimination centers leading to the formation of olefins.

The results of XRD analysis of the samples after catalytic measurements (Fig. 3) show that all samples contain lanthanum oxide La₂O₃ (ICDD PDF2 01–073–2141), lanthanum hydroxide La(OH)₃ (ICDD PDF2 01–083–2034), cobalt carbide Co₂C (ICDD PDF2 00–050–1371), metallic silver (ICDD PDF2 01–087–0717), a trace amount of cobalt silicate Co₂SiO₄ (ICDD PDF2 00–029–0506) and metallic cobalt. Cobalt metal can be present as a hexagonal-packed α -Co phase (ICDD PDF2 00–005–0727) or as a cubic-packed β -Co phase (ICDD PDF2 00–015–0806). The type of the metallic cobalt phase cannot be accurately determined due to the low intensity of the reflections in the X-ray diffraction pattern and due to the proximity of the (220) α -Co and (111) β -Co reflections. The absence



Fig. 3. Diffraction patterns of samples after catalytic tests. Designations: $\bullet - La(OH)_3$, $* - La_2O_3$, $\blacksquare - Co_2SiO_4$, $\circ - Ag$, $\bullet - Co_2C$, $\Delta - Co$

of the perovskite phase indicates complete destruction of the samples during reduction and catalytic tests. The low content of cobalt carbide, which is considered to be responsible for the synthesis of alcohols [14, 15], in the samples may be due to both the effect of promoters: silver and copper, which slow down the rate of CO dissociation, and the effect of the lanthanum-containing oxide support. Cobalt silicate suggested on the basis of thermal analysis data is observed in trace amounts, which is well explained by the high amorphization of the samples after catalytic tests. The copper oxide phase is not observed, it may be the result of the formation of bimetallic particles with cobalt on its basis. Reflections of metallic silver are observed only in samples containing 8 % silver, which is in excellent agreement with the thermal analysis data.

4. Conclusions

Silver promotion of perovskite-type oxide precursors LaCoO₃ and LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃, supported on mesoporous silica KIT-6, makes it possible to increase significantly the selectivity of catalysts based on them for higher alcohols in syngas conversion. In the case of LaCoO₃, the alcohol selectivity increases with an increase in the silver content from 6 to 23 %. Cobalt promotion with copper provides a more significant increase in the selectivity for higher alcohols, and in the case of additional promotion with silver on the 4 %Ag/LaCo_{0.7}Cu_{0.3}O₃ sample, the selectivity reaches a maximum of 56 % with respect to converted CO. In the presence of silver, the reduction temperature of cobalt and copper decreases, while the activity of copper-containing samples decreases. In the case of samples based on LaCoO₃, with an increase in the silver content, its stronger interaction with a part of the initially reduced cobalt is observed, which probably leads to the formation of a part of cobalt unbound with silver and its independent reduction. This in turn significantly increases the activity of the catalyst. The promotion of cobalt-containing catalysts with silver apparently suppresses the activity of the centers responsible for the synthesis of olefins; their content in hydrocarbons does not exceed 10–12 % of the mass.

The high activity and low commercial price of silver in comparison with other noble metals makes it possible to consider silver as the most promising promoter of catalysts for the synthesis of higher alcohols in syngas conversion.

References

1. Roy P.S., Song J., Kim K., Park C.S., Raju A.S.K. CO₂ conversion to syngas through the steam-biogas reforming process. *Journal of CO₂ Utilization 2018*. Vol. 25, P. 275–282. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.013

2. Jeffry L., Ong M. Y., Nomanbhay S., Mofijur M., Mubashir M., Show P.L. Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel 2021*. Vol. 301, P. 121017. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121017

3. Bahmanpour A. M., Signorile M., Krocher O. Recent progress in syngas production via catalytic CO₂ hydrogenation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental 2021*. Vol. 295, P. 120319. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120319

4. Diehl F., Khodakov A. Y. Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: a Review. *Oil and Gas Science and Technology 2009*. Vol. 64(1), P. 11–24. https://doi.org/10.2516/ogst:2008040

5. Jacobs G., Ribeiro M.C., Ma W., Ji Y., Khalid S., Sumodjo P.T.A., Davis B.H. Group 11 (Cu, Ag, Au) promotion of 15 %Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis* A: *General 2009.* Vol. 361(1–2), P. 137–151. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.007

6. Eschemann T.O., Oenema J., De Jong K.P. Effect of noble metal promotion for Co/TiO₂ Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today 2016*. Vol. 261, P. 60–66. https://doi.org/10.1016/j. cattod.2015.06.016

7. Jermwongratanachai T., Jacobs G., Maa W., Shafer W. D., Gnanamani M. K., Gao P., Kitiyanan B., Davis B. H., Klettlinger J. L.S., Yen C. H., Cronauer D. C., Kropf A. J., Marshall C. L. Fischer–Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity and oxidation-reduction (OR) cycles. *Applied Catalysis* A: *General 2013*. Vol. 464–465, P. 165–180. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.040

8. Filot I. A.W., Van Santen R. A., Hensen E. J.M. The Optimally Performing Fischer–Tropsch Catalyst. *Angewandte Chemie International Edition in English 2014*. Vol. 53(47), P. 12746–12750. https://doi.org/10.1002/anie.201406521

9. Chen W., Pestman R., Chiang F.-K., Hensen E. J.M. Silver addition to a cobalt Fischer– Tropsch catalyst. *Journal of Catalysis 2018*. Vol. 366, P. 107–114. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2018.07.028

10. Dokuchits E.V., Khasin A.V., Khassin A.A. Mechanism of the Catalytic Synthesis of Water on Silver. *Mendeleev Communication 2015.* Vol. 25(2), P. 155–156. http://doi.org/10.1016/j. mencom.2015.03.028

11. Shimura K., Miyazawa T., Hanaoka T., Hirata S. Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of promoter addition. *Applied Catalysis A: General 2015*, Vol. 494, P. 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.01.017

12. Barama A., Bettahar M.M., Kiennemann A. Higher alcohol synthesis on iron-coppermolybdenum containing catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis 1997.* Vol. 107, P. 47–54. https://doi.org/10.1016/S0167–2991(97)80315–1

13. Tsoukalou A., Imtiaz Q., Kim S. M., Abdala P. M., Yoon S., Müller C. R. Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/La₂O₃ (M = Co, Fe): The effect of the rate of La₂O₂CO₃ formation and phase stability on the catalytic activity and stability. *Journal of Catalysis 2016*. Vol. 343, P. 208–214. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.03.018

14. Ao M., Pham G. H., Sunarso J., Li F. P., Jin Y., Liu S. M. Effects of alkali promoters on trimetallic Co-Ni-Cu-based perovskite catalyst for higher alcohol synthesis from syngas. *Catalysis Today* 2020. Vol. 355(Si), P. 26–34. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.06.061

15. Gobel C., Schmidt S., Froese C., Fu Q., Chen Y. T., Pan Q. S., Muhler M. Structural evolution of bimetallic Co-Cu catalysts in CO hydrogenation to higher alcohols at high pressure. *Journal of Catalysis 2020*. Vol. 383, P. 33–41. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.004

16. Dokuchits E. V., Larina T. V., Gerasimov E. Yu., Pochtar A. A., Minyukova T. P. Syngas conversion over perovskite-like LaCu_xTi_{1-x}O₃/KIT-6 catalysts. *Applied Catalysis A: General 2020*. Vol. 608, P. 117834. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117834

17. Wang Y., Ren J., Wang Y., Zhang F., Liu X., Guo Y., Lu G. Nanocasted Synthesis of Mesoporous LaCoO₃ Perovskite with Extremely High Surface Area and Excellent Activity in Methane Combustion. *The Journal of Physical Chemistry C2008*. Vol. 112(39), P. 15293–15298. https://doi.org/10.1021/jp8048394

18. Prado-Gonjal J., Gutierrez-Seijas J., Ansorregui I. H., Moran E., Terry I., Schmidt R. The role of degects in microwave and conventionally synthesized LaCoO₃ perovskite. *Journal of the European Ceramic Society 2016*, Vol. 36(5), P. 1197–1206. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.014

19. Khassin A. A., Yutieva T. M., Kustova G. N., Plyasova L. M., Itenberg I. Sh., Demeshkina M. P., Chermashentseva G. K., Anufrienko V. F., Zaikovski V. I., Larina T. V., Molina I. Yu., Parmon V. N. Cobalt-containing catalysts supported by synthetic Zn- and Mg-stevensites and their performance in the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001*. Vol. 168(1–2), P. 209–224. https://doi.org/10.1016/S1381–1169(00)00530–6

20. Jurov V.M., Laurinas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaja O.N. Dimensional effects and superficial tension of pure metals. *Advances in current natural sciences 2012*. Vol. 7, P. 88–93. http://www.natural-sciences.ru/ru/article/view?id=30295

21. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996, с. 34–38. [State diagrams of binary metal systems. Under ed. N. P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996, Р. 34–38. (In Russ.)] DOI: 10.17516/1998-2836-0253

УДК 612.461.47:543.544.5.393

Ultrasound-assisted Emulsified Microextraction Followed by High Performance Liquid Chromatography for Permethrin

Mehran Pourhossein^{a,b}, Alireza Golaghaei^{*a}, Ramin Khaghani^a and Babak Paknezhad^a

^aAJA University of Medical Sciences Tehran, Iran ^bTehran University of Medical Sciences Tehran, Iran

Received 26.08.2021, received in revised form 29.09.2021, accepted 25.10.2021

Abstract. Ultrasound assisted emulsification microextraction (UAEME) as a new sample preparation method was optimized for the determination of permethrin in urine samples. Also, deep eutectic solvent was used as the extracting solvent instead of organic solvents in this method. In order to determine the optimal values, six main parameters were studied in different levels. Totally, 105 runs were performed using the one-variable-at-a-time method followed by high-performance liquid chromatography with a UV detector. Under the optimum conditions, the calibration curve for permethrin was linear in the concentration range of 5 to 500 μ gL⁻¹ for urine samples. The accuracy and reproducibility of the introduced method were determined using the relative recovery (RR%) and relative standard deviation (RSD%) tests on the fortified urine samples. RR% and RSD% were found to be 96.3–101.7 % and 3.2–7.6 %, respectively. The limit of quantification and also the limit of detection were obtained 5 and 1 μ g/L, respectively. In the present study, the DES-UA-EME technique was successfully developed for the extraction of permethrin from urine samples and subsequent quantification by high-performance liquid chromatography.In comparison to the other sample preparation methods, the proposed technique has the advantages of shorter extraction time, simplicity, and applicability in laboratories with less equipment.

Keywords: deep eutectic solvents, sample preparation, ultrasound assisted emulsified microextraction, permethrin, high performance liquid chromatography.

Acknowledgements. The authors acknowledge the AJA University of Medical Sciences and also the laboratory personnel for all valuable supports.

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

Corresponding author E-mail address: golaghaei.md@gmail.com

Citation: Pourhossein, M., Golaghaei, A., Khaghani, R., Paknezhad, B. Ultrasound-assisted Emulsified Microextraction Followed by High performance Liquid Chromatography for Permethrin, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 447–456. DOI: 10.17516/1998-2836-0253

Эмульгированная микроэкстракция с помощью ультразвука с последующей высокоэффективной жидкостной хроматографией для перметрина

Мехран Пурхоссейн^{а,б}, Алиреза Голагай^а, Рамин Хагани^а, Бабак Пакнежад^а

^аМедицинский университет Армии Исламской Республики Иран Тегеран, Иран ^бТегеранский медицинский университет Тегеран, Иран

Аннотация. Микроэкстракция эмульгирования с помощью ультразвука в качестве нового метода подготовки образцов была оптимизирована для определения перметрина в образцах мочи. Кроме того, в этом методе в качестве экстрагирующего растворителя вместо органических растворителей использовался глубокий эвтектический растворитель. Для определения оптимальных значений были изучены шесть основных параметров на разных уровнях. Всего было выполнено 105 прогонов с помощью метода одной переменной, за которыми последовала высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектором. В оптимальных условиях калибровочная кривая для перметрина была линейной в диапазоне концентраций от 5 до 500 мкг/л⁻¹ для образцов мочи. Точность и воспроизводимость введенного метода были определены с использованием тестов относительного восстановления (ОВ%) и относительного стандартного отклонения (ОСО%) на обогащенных образцах мочи. ОВ% и ОСО% составили 96,3-101,7 % и 3,2-7,6 % соответственно. Пределы количественных показателей обнаружения 5 и 1 мкг/л соответственно. В настоящем исследовании была успешно разработана методика микроэкстракции эмульгирования с помощью ультразвука для извлечения перметрина из образцов мочи и последующего количественного определения с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. По сравнению с другими методами подготовки образцов предложенный метод обладает такими преимуществами, как более короткое время экстракции, простота и возможность применения в лабораториях с меньшим количеством оборудования.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, подготовка образцов, микроэкстракция эмульгирования с помощью ультразвука, перметрин, высокоэффективная жидкостная хроматография.

Благодарности. Авторы выражают признательность Университету медицинских наук АЯ, а также персоналу лаборатории за всю ценную поддержку.

Цитирование: Мехран, Пурхоссейн. Эмульгированная микроэкстракция с помощью ультразвука с последующей высокоэффективной жидкостной хроматографией для перметрина / Пурхоссейн Мехран, Голагай Алиреза, Хагани Рамин, Пакнежад Бабак // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 447–446. DOI: 10.17516/1998-2836-0253

Introduction

Pesticides are a group of chemical substances extensively used to eliminate, keeping away, or removing any kind of insect, rodent, fungi, or other types of annoying organisms. Although pesticides have a great impact on improving agricultural productivity and increase of food production, the processes of production, formulation, storage, transformation, and marketing of crops and also the wide application of these substances cause occupational exposures, environmental contamination, and the presence of their residuals in food [1]. Small amount of pesticides can also cause the occurrence of symptoms, diseases, and irreparable poisonings in humans. Thus, trace monitoring of these compounds is of great importance from occupational and environmental perspectives [2].

Permethrin isan insecticide in the pyrethroid family used to eradicate parasites such as head lice, ticks and scabies from humans and animals [3]. Permethrin affects the neuronal membrane by blocking the movement of sodium ions from outside to inside the neuronal cell membrane thereby disrupting the sodium channel current that regulates the polarization of the membrane. This leads to delayed repolarization and subsequent paralysis of the nervous system [4]. Human and animal studies have shown evidence of a relationship between exposure to this pesticide and genotoxic effects, cellular changes, and the occurrence of some disorders in the immune system, liver, kidney, and thyroid [5].

Considering the extensive use of pesticides, development of fast and reliable technique for trace residue analysis of these compounds in various media such as biological, food, fruit, and vegetable samples is of great importance [6]. Among the instrumental methods, high-performance liquid chromatography (HPLC) instrument is an appropriate option for analyzing trace amount of pesticides in different samples, such as water, urine, and fruits [7].

Sample preparation is considered an important step in the process of analysis. The main goals of sample preparation are elimination of interfering agents, preconcentration of the desired analyte, and transforming the analyte (if required) to a more appropriate extraction solvent. In addition, using smaller sample volume, improvement of selectivity in the extraction process, automation, reducing the consumption of organic solvents and laboratoryequipment have been proposed recently [8].

In the past, two methods of liquid-liquid extraction [9] and solid-phase extraction [10], were often used for extraction and pre-concentration of analytes from the sample matrices. Recently, novel procedures, in which, low amount of organic solvents are used, have been developed. For example, in the liquid phase microextraction (LPME) method, the extraction of analyte from a sample containing the liquid phase is performed using small amount of water-insoluble solvent [11]. The LPME technique is divided into three main categories including single-drop microextraction (SDME), hollow fiber liquid-phase microextraction (HF-LPME), and dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) [12].

In 2006, DLLME method was introduced by Rezaei et al. The DLLME method is applicable for a variety of samples such as soil, urine, and food. In this procedure the extraction process is based on the tendency of the analyte to the aquatic sample phase and the organic phase of the extractor solvent

[13]. Considering the advantages of the relatively novel DLLME method over the previous methods, its attraction has been retained for the analytical toxicologists, and, in comparison with the other sample preparation techniques, it has a significant share of studies. However, DLLME suffers from some limitations. The first and most important drawback is the application of an extra organic solvent as a disperser solvent, which causes entrance of the added solvent into the environment. Also, the required time of preparation is extended due to the numerous steps during the sample preparation process. Although by manual injection of the extractor solvent into the sample, the tiny droplets and cloudy phase are rapidly created, the contact surface between the aqueous phase of the sample solution and the organic phase of the extractor solvent is not in its maximum range [14].

In addition to the benefits that the DLLME method poses, the ultrasound-assisted emulsified microextraction (UA-EME) technique has other advantages such as the ease of forming small emulsions, creating the maximum contact surface between the aqueous phase of the sample and the organic phase of the extractor solvent. Moreover, ultrasound application liminated is perser solvent consuming and avoids increasing the sample and wastewater volumes [15].

The only limitation of this technique is using organic solvents as the extractor solvent. The organic halogenated solvents, especially chlorinated solvents (e. g. carbon tetrachloride, etc.), which are usually used as the extractor solvent, have some disadvantages such as toxicity, incompatibility with the environment, and high price [16]. In order to eliminate this limitation, which can be considered as the last remaining limitation for solvent-based microextraction methods, development of a novel extraction method using environment friendly extraction solvent is essential.

DES is produced by combining two natural substances, between which the hydrogen bond forms during synthesize process. The substance with free electron pairs is known as hydrogen bonding donor (HBD) and the substance with empty orbit is known as hydrogen bond acceptor (HBA). One or both raw materials may be solid, however the resulting product of such combination has a liquid form and much lower melting point comparing to the initial substances [17]. In comparison to the other solvents, the DESs have advantages such as more compatibility to the environment as well as biodegradability, nontoxicity, and also it is more inexpensive. Moreover, the physicochemical properties of the DESs, such as density, viscosity, conductivity, surface tension, and etc., can be engineered and changed as needed [18]. Thus, with the assessment of the feasibility of applying DESs instead of organic solvents in sample preparation methods, it would be possible to reach a novel method.

The aim of this study was the development of DES-UAEME method as a rapid, easy, inexpensive, effective, safe, and environment friendly sample preparation procedure for determination of trace permethrin in urine samples, in which, the substitution of chlorinated organic solvents (COSs) with DESs is considered to eliminate the drawbacks of previous sample preparation methods.

Methods

Chemicals

Permethrin standard was obtained from Sigma-Aldrich (Germany). The analytical grade of organic solvents, including chlorobenzene, carbon tetrachloride, chloroform, methanol, and acetonitrile, were purchased from Merck (Germany). Also, chemical substances of choline chloride, Urea, sodium chloride, tetrahydrofuran (THF) with the purity of higher than 99 %, and buffer solutions at different pH were bought from Merck (Germany).

Instruments

In order to analyze the samples, a high-performance liquid chromatography system, equipped with a K-1001 pump and a K-2006 ultraviolet detector (Knauer, Germany), was used. The chromatography conditions were a C18 column (L=150 mm, ID=4.6 mm), a mobile phase of methanol (70 %), and water (30 %), pump flow-rate of 1.0 ml/min, column temperature of 25 °C, and ultraviolet wavelength 290 nm, respectively. The other equipment and tools used in this study include a double ionized water distillation machine (PURITE, USA), micro sampler (Socorex, Germany), digital scale (Sartorius, Germany), ultrasonic bath (Sono, Switzerland), magnetic stirrer (Chiltern, USA), digital thermometer (TP3001, China), pH meter (Metrohm, Switzerland), centrifuge (Hettich zentrifugen Rotofix 32, China).

Preparation of stock and standard solutions

The stock solution with the concentration of 1000 mg/L was prepared in acetonitrile and kept in the refrigerator at 4 °C. The standard solutions with different concentrations were prepared daily by diluting the stock solution with deionized water.

Synthesis of DES

In order to synthesis DES, choline chloride as the HBA, and urea as the HBD were combined in the specified molar ratios at 50 °C for 5 min, to obtain three hydrophobic DES with different structures. Considering the addition of urea molar ratio in preparation of DES, the viscosity of the DES solution can be decreased. In this way, the solution with the ratio of 1:1 has the highest viscosity and the solution with the ratio of 1:4 has the lowest viscosity, so that the solution with the ratio of 1:1 has a very high viscosity, Therefore, the ratios of 1:2 (DES1), 1:3 (DES2), and 1:4 (DES3) were selected for the investigation.

Ultrasound-assisted emulsification microextraction

a) 300 μ L of the extraction solvent (DES1) was injected through a syringe into a 15 mL sample tube containing 10 mL of sample. b) Then, 300 μ L of THF as an emulsifier agent was injected into the solution and at this stage a cloudy solution, which prove the formation of insoluble self-aggregation in nano and molecular dimensions was formed. The cloudy solution was subjected to ultrasonication to guarantee well distribution of extraction solvent droplets in aqueous phase. c) In the next step, the solution was centrifuged and two separated phases were obtained. The phase containing the analyte was separated using a syringe and poured into a new tube and was dried under a nitrogen stream. d) Finally, the residual substance was dissolved in acetonitrile and was injected to HPLC-UV for quantification.

Optimization procedure

In order to determine the optimal values and levels of the effective factors in the extraction of permethrin via UA-EME method, six effective parameters including the type of extraction solvent, extraction solvent volume, the amount of added salt, sample pH, time of exposure with ultrasonic (sonication time), and centrifugation time were selected. The design of experiments was performed using the one-variable-at-a-time method, and each parameter was tested in different levels and three

Variables	Levels							
Type of extraction solvent	Chlorobenzene	Carbon tetrachloride	Chloroform	DES1	DES2	DES3		
Extraction solvent volume (µL)	100	200	300	400	500	600		
The amount of added salt (W/V%)	0	5	10	15	20	25		
Sample pH	3	5	7	9	11	-		
Sonication time(min)	5	10	15	20	25	30		
Centrifugation time(min)	2	4	6	8	10	12		

Table 1. The variables and levels in the optimization steps

replicates to select the optimal values. In each step of optimization, all the effective variables are kept constant except the desired parameter which is changed in different levels of the experimental range to determine its optimal value. The experiment steps were done with three replicates and the average values were reported as results. Totally, 105 steps were performed for optimization of the effective factors in the extraction of permethrin from standard samples. Table 1 shows the variables with corresponding levels in the optimization steps.

Results and discussion

Selection of the extraction solvent

In the UA-EME process, the extraction solvent must have certain properties such as insolubility in water, and the ability to extract the desired compound as well as the appropriate chromatographic behavior. In order to develop the application of DES in the mentioned method, three solvents, DES1, DES2, and DES3 which their compositions were described in the previous section were tested in addition to three mentioned organic solvents including chlorobenzene (C_6H_5Cl), carbon tetrachloride (CCl_4), and chloroform (CHCI₃).Therefore, 6 parallel levels were examined.

Based on the obtained results, during the application of chlorobenzene and chloroform as the extraction solvent, after the formation of the cloudy phase and in the step of separating the extraction solvent through the centrifuge, the whole volume of the added extraction solvent has not separated which could be due to their small amount of solubility in water. This issue reduced the extraction ability of these solvents in comparison to the other solvents. Overall, among the six studied extraction solvents, DES1 and carbon tetrachloride showed the highest relative recovery (RR), however, due to the advantages of DES compared to the organic solvents, DES1 was selected as the optimum extraction solvent for the next steps (*Fig. 1a*).

Selecting the volume of extraction solvent

In this step, to investigate the effect of extraction solvent volume on the analyte extraction recovery, the experiments were performed using various volumes in 6 parallel levels ranged from 100 to 600 μ L of DES1. The lower range of extractant solvents volume was considered to be 100 μ L, equivalent to HPLC injection volume. On the other side, due to the dilution effect, applying a high volume of extraction solvent cause a decrease in the enrichment factor. To prevent this, the upper level of the extracting solvent was considered to be 600 μ L. The maximum recovery was



Fig. 1 Steps to optimize the factors affecting extraction: **a** selection of the extraction solvent type; **b** selecting the volume of extraction solvent; **c** the effect of salt addition; **d** effect of sample pH; e effect of sonication time; **f** Effect of centrifugation time

obtained when 300 μ L of DES1 was employed as extracting solvent. In the higher solvent values, the recovery rate remained constant, therefore, a volume of 300 μ L was selected as optimum value (*Fig. 1b*).

The effect of salt addition

Due to the fact that ionic compounds have the highest solubility in water, the addition of salt to the solvent facilitates the analyte removal from the aqueous sample. This variable is called ionic power. In order to study the effect of adding salt, six different values of sodium chloride in the range of 0-25 W/V% were applied.

The obtained results showed that, by the increase of salt concentration, the extraction rate diminishes, and the highest analyte extraction rate was obtained when no salt was added to the sample. It is because of the increase in sample viscosity that caused a reduction in the analyte penetration coefficient. Therefore, 0 % was selected as the optimum value and the next steps of the optimization were carried out without the salt addition (*Fig. 1c*).

The effect of sample pH

Through the adjustment of pH, the analyte molecules could be directed towards the ionization or molecular forms. In order to easier extraction of the analyte from aqueous samples (water-based samples such as biological samples), it must be directed towards molecularization. With the addition of an appropriate amount of hydrochloric acid or sodium hydroxide to the sample, permethrin extraction rate was studied. For this purpose, the pH of the sample was examined at 5 levels in the range of 3–11.

The highest extraction rate was achieved in around pH=7. Thus, the pH value of 6 was chosen for the next steps (*Fig. 1d*).

Effect of sonication time

In the sonication step, the test tube containing the sample and extraction solvent was placed in the ultrasonic bath to achieve maximum contact between the extraction solvent and sample solution. The effect of sonication time on the extraction efficiency was investigated in the 6 levels ranged 5-30 minutes. After 10 minutes, the extraction efficiency was constant. Therefore, 10 minutes was selected as the optimal sonication time for the next steps of the experiment (*Fig. 1e*).

Effect of centrifugation time

The centrifugation time in the UA-EME method is an important step to separate the extraction solvent from the sample. During this step, the cloudy phase of the sample disappears and two separate and clear phases are created. The effect of centrifuge time and speed on the extraction efficiency was investigated at 6 levels of the time ranges from 2–12 minutes using speed of 2500–4000 rpm. After 8 mins, the extraction efficiency was constant and the maximum extraction efficiency was obtained at the speed of 4000 rpm. Thus, the time of 8 minutes and the speed of 4000 rpm were chosen as the optimum values for the next steps (*Fig. lf*).

Analytical performance

In order to draw the calibration curve, blank urine samples of unexposed individuals were diluted at a ratio of 1:2 in deionized water and then spiked with certain concentrations. Then, the prepared samples were extracted via the developed preparation method. The sketched calibration curve was linear in the concentration range of 5 to 500 μ g/L (n=5) and desirable linearity (R²= 0.999) was achieved. The limit of quantification (LOQ), based on the lowest detected analyte concentration with 85–115 % accuracy and precision ≤ 10 % in five consecutive injections, and also the limit of detection (LOD, signal/noise= 3) were obtained 5 and 1 μ g/L, respectively. The analytical figures achieved for the developed technique confirmed the proper efficiency, linearity, and reproducibility of this process for the quantification of permethrin in urine samples.

Application assay

In order to assess the applicability and efficiency of the developed DES-USAEME method for the real urine samples, the spiked urine samples of unexposed persons with standard permethrin concentrations of 5, 50, and 150 μ g/L were prepared. According to the developed method and setting the effective parameters based on the optimized condition, the samples were analyzed day to day (6 consecutive days) and in one day (n=6) and the relative recovery (RR%) values were calculated at the mentioned standard concentrations. The RR% values in the intra-day (repeatability) and inter-day (reproducibility) situations were in the range of 97.5 to 101.7 and 96.3 to 99.5 percent, respectively.

Also, in order to assess the reproducibility and repeatability, the RSD% values were calculated using the concentrations ranges of 5, 50, and 150 μ g/L. The obtained results for RSD% were in the range of 3.2 to 7.6 percent which confirms the acceptable precision of the developed method. The results of relative recovery (RR %) and relative standard deviation (RSD%) have reported in Table 2.

Real sample	Spilled levels (ug/L)	RR ± SD (%), (n=6)			
	Spiked levels (µg/L)	Intraday	Inter-day		
Urine	0	N.D.*	N.D.		
	5	97.5 ± 7.6	96.3 ± 6.2		
	50	99.1 ± 6.5	99.5 ± 5.1		
	150	101.7 ± 5.1	99.8 ± 3.2		

T-11. 0	T1 1	4 C				C	1.4		
Table 2	I ne result	ts of ana	IVSIS ACCIII	racy and	precision o	t nermethrin	determinatio	n in	urine
14010 2.	I ne resur	to or ana	<i>y</i> 515, <i>acca</i>	acy and	precision o	i per metini m	acterminatio		anne

*Not detected

Overall, the results achieved in the recovery and precision confirm that the proposed method has concentrated and purified the desired analyte from the complex matrix of the real urine sample with high accuracy and precision and confirms the validity of the method.

Conclusions

In the present study, the DES-UA-EME technique was successfully developed for the extraction of permethrin from urine samples and subsequent quantification by high-performance liquid chromatography. Different variables affecting the extraction process of this compound were investigated and optimized. Employing a solvent with lower toxicity and volume is an important advantage for a sample preparation method as this developed method possessed and enjoyed such advantages. The obtained results illustrated that, in addition to having better performance and lower volume requirement, the deep eutectic solvent could replace toxic organic solvents in sample preparation methods. Using ultrasonic, the formation of tiny extraction solvent droplets in the sample was remarkably increased; Therefore the contact area (surface) between the analyte and solvent was increased which resulted in a high extraction efficiency and a decrease in extraction time. In comparison to the other sample preparation methods, the proposed technique has the advantages of shorter extraction time, simplicity, and applicability in laboratories with less equipment.

References

1. Orazbayeva D, Koziel JA, Trujillo-Rodríguez MJ, Anderson JL, Kenessov B. Polymeric ionic liquid sorbent coatings in headspace solid-phase microextraction: A green sample preparation technique for the determination of pesticides in soil. Microchemical Journal 2020. Vol. 157, P. 104996.

2. Su D, Li H, Yan X, Lin Y, Lu G. Biosensors based on fluorescence carbon nanomaterials for detection of pesticides. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2020. Vol. 19, P. 116126.

3. Park SK, Lee HJ, Song E, Kim Y, Lee JH, Yoo HJ, Oh JE, Kwon JH. Exposure to permethrin used as a home insecticide: A case study comparing model predictions and excretion of metabolites. Environment International 2021. Vol. 155(1), P. 106581.

4. Viti ML, Mendes KF, dos Reis FC, Guimarães AC, Soria MT, Tornisielo VL. Characterization and metabolism of bound residues of three herbicides in soils amended with sugarcane waste. Sugar Tech 2021. Vol. 23(1), P. 23–37.

5. Kostopoulou S, Ntatsi G, Arapis G, Aliferis KA. Assessment of the effects of metribuzin, glyphosate, and their mixtures on the metabolism of the model plant Lemna minor L. applying metabolomics. Chemosphere 2020. Vol. 239(1), P. 124582.

6. Zuluaga M, Yathe-G L, Rosero-Moreano M, Taborda-Ocampo G. Multi-residue analysis of pesticides in blood plasma using hollow fiber solvent bar microextraction and gas chromatography with a flame ionization detector. Environmental Toxicology and Pharmacology 2021. Vol. 82(1), P. 103556.

7. Lawrence JF. High-Performance Liquid Chromatography of Pesticides: Analytical Methods for Pesticides and Plant Growth Regulators, Vol. 12. Elsevier; 2016 Apr 20.

8. Nasiri M, Ahmadzadeh H, Amiri A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2020. Vol. 123(1), P. 115772.

9. Mahara BM, Borossay J, Torkos K. Liquid–liquid extraction for sample preparation prior to gas chromatography and gas chromatography–mass spectrometry determination of herbicide and pesticide compounds. Microchemical journal 1998. Vol. 58(1), P. 31–8.

10. Ferrer C, Gómez MJ, García-Reyes JF, Ferrer I, Thurman EM, Fernández-Alba AR. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 2005. Vol. 1069(2), P. 183–94.

11. Poole CF. New trends in solid-phase extraction. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2003. Vol. 22(6), P. 362–73.

12. He Y. Recent advances in application of liquid-based micro-extraction: A review. Chemical Papers 2014. Vol. 68(8), P. 995–1007.

13. Pourhossein M, Rahimi Foroushani A, Divani R. Optimization of dispersive liquid liquid microextraction method for determination of trace salivary melatonin using high performance liquid chromatography. Iran Occupational Health 2017. Vol. 14(4), P. 94–85.

14. Pourhossein M, Shahtaheri SJ, Mazloumi A, Rahimi-Foroushani A, Helmi-Kohneshahri M, Khani HM. Dispersive Liquid–Liquid Microextraction for the Determination of Salivary Melatonin as a Biomarker of Circadian Rhythm. Journal of Analytical Chemistry 2018. Vol. 73(10), P. 966–72.

15. Zgoła-Grześkowiak A, Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. TrAC Trends in Analytical Chemistry 2011. Vol. 30(9), P. 1382–99.

16. Jordan A, Stoy P, Sneddon HF. Chlorinated Solvents: Their Advantages, Disadvantages, and Alternatives in Organic and Medicinal Chemistry. Chemical Reviews 2020. Vol. 121(3), P. 1582–622.

17. Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. Chemical reviews 2014. Vol. 114(21), P. 11060–82.

18. Soltanmohammadi F, Jouyban A, Shayanfar A. New aspects of deep eutectic solvents: extraction, pharmaceutical applications, as catalyst and gas capture. Chemical Papers 2021. Vol. 75(2), P. 439–53.

DOI: 10.17516/1998-2836-0254

УДК 668.474: 547.576

Catalytic oxidation of Cedar Bark (Pinus Sibirica) with Oxygen to Vanillin and Pulp

Dmitry O. Vigul, Valery E. Tarabanko*, Yulia V. Chelbina and Vladimir A. Levdansky

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS» Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 06.09.2021, received in revised form 22.09.2021, accepted 25.10.2021

Abstract. The catalytic oxidation of natural and pre-extracted cedar bark (Pinus Sibirica) by molecular oxygen is studied. Tannins were shown to inhibit the formation of vanillin while oxidizing the bark. The yields of vanillin are 5–7 wt.% based on bark lignin, which is of 3–4 times lower compared to the results of wood oxidation. The presence of tannins in the raw material complicates the lignin analysis and can overestimate the results twice.

Keywords: catalytic oxidation, cedar bark, pinus sibirica, lignin, vanillin, acetovanillone, vanillic acid, pulp, tannins.

Acknowledgments. This work was conducted within the framework of the budget project № 0287–2021– 0017 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Citation: Vigul, D.O., Tarabanko, V.E., Chelbina, Yu.V., Levdansky, V.A. Catalytic oxidation of cedar bark (Pinus Sibirica) with oxygen to vanillin and pulp, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 457–463. DOI: 10.17516/1998-2836-0254

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: veta@icct.ru

Каталитическое окисление коры кедра (Pinus Sibirica) кислородом в ванилин и целлюлозу

Д. О. Вигуль, В. Е. Тарабанько, Ю. В. Челбина, В. А. Левданский

Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Изучен процесс каталитического окисления образцов натуральной и предварительно проэкстрагированной коры кедра сибирского (Pinus Sibirica) молекулярным кислородом. Показано, что таннины ингибируют образование ванилина при окислении коры. Выход ванилина составляет 5–7 мас.% в пересчете на лигнин коры, что в 3–4 раза ниже по сравнению с результатами окисления древесины. Наличие таннинов в сырье усложняет анализ лигнина и завышает результаты более чем в два раза.

Ключевые слова: каталитическое окисление, кора кедра, сосна сибирская, лигнин, ванилин, ацетованиллон, ванилиновая кислота, целлюлоза, таннины.

Благодарности. Работа проведена в рамках бюджетного проекта № 0287–2021–0017 для Института химии и химической технологии СО РАН с использованием оборудования Красноярского регионального научно-исследовательского центра СО РАН.

Цитирование: Цитирование: Вигуль, Д.О. Каталитическое окисление коры кедра (Pinus Sibirica) кислородом в ванилин и целлюлозу / Д.О. Вигуль, В.Е. Тарабанько, Ю.В. Челбина, В.А. Левданский // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 457–463. DOI: 10.17516/1998-2836-0254

Introduction

Catalytic oxidation of native wood lignins with oxygen gives significant yields of aromatic aldehydes. Recently, there has been an increasing interest in the integrated use and deep processing of wood and also bark as well, due to the large amount of industrial wastes (up to 15 % of the processed wood) [1].

The cedar bark (*PinusSibirica*) is a complex of tissues formed from the cambium in the form of two layers: a bast – the inner layer which adjacent to the cambium, and the outer layer – the crust. The bast conducts organic nutrients formed in the leaves down the trunk, the outer crust protects the trunk tissues from mechanical damage, the penetration of fungi and bacteria, a sharp change in temperature and moisture evaporation.

The chemical composition of the bark and wood are different. The bark contains significantly less cellulose than wood, and according to the literature data, the content of lignin in the bark is higher than in the stem part, and reaches 32 wt.% [2,3]. For this reason, the bark could be a very convenient raw material for vanillin production.

The possibility of catalytic oxidation of birch bast into syringaldehyde, vanillin and the corresponding acetyl derivatives was demonstrated earlier [4]. The oxidation of cedar bark into aromatic aldehydes is not described in the literature. The catalytic oxidation process of natural and pre-extracted cedar bark (*PinusSibirica*) with oxygen is studied in this paper.

Experimental

Samples of natural Siberian cedar (*PinusSibirica*) bark were used, as well as samples preextracted with H_2O (boiling in water; bark, 100 g; water, 1500 ml; duration, 1 hour; weight loss, 11.0 wt.%) and EtOH (extraction in the Soxlett apparatus; EtOH, 2000 ml; duration, 120 hours; weight loss, 16.7 wt.%). Alkaline treatment of the bark (5 g) was carried out with 1 % NaOH solution (250 ml) for one hour while boiling. The lignin content in the samples was determined by the mass of the solid residue after hydrolysis of the samples with 72 % sulfuric acid (the Kürschner method) [5].

The calculated lignin content in the samples of the initial and pre-extracted bark was determined by the formula

$$L_{calc.} = \frac{L_{NaOH} \cdot (1 - W_{loss NaOH} / 100 \%)}{1 - W_{loss extr} / 100 \%}$$
(1)

where L_{calc} – calculated lignin content in the samples, L_{NaOH} – the lignin content in the bark sample after its sequential extraction with ethanol and alkali, $W_{lossNaOH}$ – weight loss of the bark sample after extraction with ethanol and alkali, $W_{lossextr}$ – bark weight loss after extraction with water or ethanol. Lignin content in the sample of the initial bark was calculated by the formula (1) at $W_{lossextr}$ = 0.

The reaction mass was prepared by sequential mixing the catalyst (CuSO₄×5H₂O), alkali, water and bark. Experiments were conducted in a stainless steel autoclave (volume, 1 L; inner diameter, 85 mm; height, 180 mm) at 160 °C and oxygen partial pressure 0.2 MPa. Before heating, the reactor was purged with argon, heating was also carried out in an argon atmosphere. Stirring was done with a magnetic stirrer (stir bar diameter, 10 mm; length, 60 mm; stirring speed, 700 rpm). Duration of heating (under argon) and stabilization of the temperature was 25–40 min, the process duration at a given temperature is 60 minutes. Oxygen was fed into the reactor from a calibrated buffer volume through a valve, maintaining constant pressure in the reactor. Amount of the consumed oxygen was calculated from pressure change inside the buffer volume.Temperature was maintained automatically with ± 2 °C precision.

Samples of the reaction mass with a volume of 13–15 ml were taken at regular intervals, adjusted with 1 M HCl solution to pH 3–4, and exhaustively extracted with chloroform.

Concentration of components was determined by GLC (Chromos Engineering GH1000 chromatograph, column 30 m \times 0.32 mm, stationary phase <u>phenylpolysiloxane</u>, 5 %), column temperature 170 °C, anthracene was used as internal standard.

Results and discussion

Lignin content in cedar bark

Table 1 shows the analysis results for the content of cellulose and lignin in the samples of the initial and pre-extracted bark. The analysis of wood bark (unlike wood) for lignin by the sulfuric acid method can give overestimated results, since the bark, in particular cedar bark, has a high content of

	Weight loss after extraction, wt.%	Lignin, wt.% Analyzed Calculated		Cellulose,
				wt./0
Original cedar bark	-	48.6	17.9	25.8
Cedar bark extracted with H ₂ O	11.0	50.8	20.1	33.2
Cedar bark extracted with EtOH	16.7	44.8	21.5	33.0
Cedar bark extracted with EtOH and NaOH	52.7	37.9	-	-





Fig. 1. Hydrolysable tannins are esters of sugars and phenylcarboxylic acids

Fig. 2. Condensed tannins are derivatives of flavanols and flavandiols

hydrolyzable (Fig. 1) and condensed (Fig. 2) tannins. Some of these substances are not extracted by organic solvents, and during acid treatment may undergo further condensation and overestimate the results of lignin determination by the traditional method [5].

To extract polyphenolic acids and flavonoids, alcohol extraction of raw materials was carried out, then treated with 1 % alkali solution [5]. The total weight loss after EtOH extraction and alkaline treatment reached 53 wt.%, and the lignin content in this sample was 38 wt.%. Assuming that extraction with an aqueous solution of alkali completely removes tannins from the solid residue, the lignin content in the samples of the initial and extracted bark can be calculated using the formula (1). As tannins were extracted, the lignin content increased from 18 wt.% in the original bark to 20–22 wt.% (Table 1).

Thus, the results obtained confirm the well-known recommendations [5] for the lignin determination in the tree bark after the removal of tannins from it, and this ensures the correctness of the data obtained earlier [6–11]. After taking into account the amount of tannins, the lignin content in the cedar bark was reduced by more than two times compared to the direct determination by Kürschner method and amounted about 18 %.

Table 1. Lignin and cellulose content in cedar bark samples

Oxidation of cedar bark samples

Figures 3–5 show the accumulation curves of carbonyl compounds during the oxidation of the original and pre-extracted samples of cedar bark. The maximum concentrations of vanillin and its yields per loaded substrate were recorded at 30–50 minutes of oxidation and varied in a narrow range of 1.1–1.6 wt.%.

Induction periods of 10–30 minutes should be noted on the accumulation curves of vanillin and other products. Induction periods are not usually observed in the processes of lignins oxidation into aromatic aldehydes [12]. However, inhibiting the oxidation of coniferous wood by syringaldehyde leads to a pronounced induction period on the vanillin accumulation curves and a two-fold decrease in its maximum concentration [13].

Table 2 presents data on the maximum yields of oxidation products based on lignin determined by Kürschner's method, and calculated according to formula (1) (see Table 1).

The maximum yields of vanillin per bark lignin were 6–8 wt.%, which is 3–4 times lower compared to the yields of vanillin obtained by oxidation of coniferous wood samples [12–14].

The obtained results indicate that during the oxidation of bark samples, the tannins as antioxidants decrease the product yields and form an induction period on their accumulation curves. For these reasons, the coniferous species bark is less suitable for obtaining vanillin compared to wood.





Fig. 3. Accumulation curves of carbonyl compounds and vanillic acid (VA) in the catalytic oxidation process of original cedar bark. Process conditions: $160 \,^{\circ}C$; bark, 50 g/l; NaOH, 50 g/l; Cu(OH)₂, 37,5 g/l; O₂, 0,2 MPa





Fig. 5. Accumulation curves of carbonyl compounds and VA in the catalytic oxidation process of cedar bark sample pre-extracted with H_2O . For the process conditions see Fig. 3

- 461 -

	Yields of products, wt. %, based on									
Extractant	Vanil	lin on	Acetov	anillone	Vanillic acid on					
	Lignin + Tannins	Lignin calculated	Lignin + Tannins	Lignin calculated	Lignin + Tannins	Lignin calculated				
Original bark	2.29	6.21	0.43	1.18	0.28	0.78				
H_2O	3.11	7.85	0.46	1.16	0.23	0.57				
EtOH	2.57	5.35	0.43	0.90	0.26	0.54				

Table 2. Maximum products yields of the initial and pre-extracted cedar bark samples oxidation

Conclusion

Thus, the possibilities of cedar bark catalytic oxidation were studied for the first time. Component analysis of cedar bark showed that the classical analysis for lignin with sulfuric acid gives overestimated results due to the high content of tannins in the raw material. The calculated values of the lignin content in the original and pre-extracted bark samples are of 18–20 wt.%, and this value is almost three times lower than the results of direct lignin determination by Kürschner method in the bark, and a one third lower than the lignin content in a coniferous wood.

The main products obtained by oxidation of samples of natural Siberian cedar bark and preextracted with water and alcohol were vanillin, acetovanillone and vanillic acid. The maximum yields of vanillin per loaded bark samples were recorded at 30–50 minutes of oxidation and vary in a narrow range of 1.1–1.6 wt.%.

The maximum yields of vanillin per bark lignin were 6–8 wt.%, and they are of 3–4 times lower compared to the yields from coniferous wood samples [12–14]. The obtained results indicate that during the oxidation of bark samples, the tannins perform the function of antioxidants, and this leads to a decrease in the product yields and appearance of an induction period on the vanillin accumulation curves. For these reasons, the bark of coniferous species is less suitable for obtaining vanillin compared to wood.

References

 Боровиков А.М., Уголев Б.Н. Справочник по древесине. М.: Лесная промышленность, 1989. 45 с. [Borovikov A.M., Ugolev B.N. Wood Reference book. Moscow: Forest industry, 1989. 45 p. (In Russ.)]

2. Ярцева Н.А. О химическом составе кедра сибирского. *Лесной журнал* 1969. № 1, С. 112– 116. [Yartseva N. A. About the chemical composition of Siberian cedar. *Russian forestry journal 1969*. № 1, Р. 112–116. (In Russ.)]

3. Бутылкина А.И., Левданский В.А., Калачева Г.С., Кузнецов Б.Н. Хромато-массспектрометрическое изучение химического состава гексанового экстракта коры кедра. *Журнал СФУ. Химия 2008.* Т. 4(1), С. 293–300. [Butylkina A.I., Levdansky V.A., Kalacheva G.S., Kuznetsov B.N. Chromato-Mass-Spectrometric Investigation of Chemical Composition of Pinus Sibirica Bark Hexan Extract. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2008.* Vol. 4(1), P. 293–300. (In Russ.)] 4. Коропачинская Н.В., Тарабанько В.Е., Левданский В.А. Каталитическое оксиление березового луба кислородом в сиреневый альдегид и ванилин. *Химимя растительного сырья* 2004. № 1, С. 27–30. [Koropachinskaya N.V., Tarabanko V.E., Levdanskiy V.A. The catalytic oxidation of birch (*Betula pendula Roth.*) inner bark by oxygen into syringaldehyde and vanillin. *Chemistry of plant raw materials 2004.* № 1, Р. 27–30. (In Russ.)]

5. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991.320 с. [Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory works on chemistry of wood and cellulose. Moscow: Ekologiya, 1991. 320 p. (In Russ.)]

6. Дейнеко И.П., Дейнеко И.В., Белов Л.П. Исследование химического состава коры сосны. *Химия растительного сырья 2007.* № 1, С. 19–24. [Deyneko I.P., Deyneko I.V., Belov L.P. Investigation of the pine bark chemical composition. *Chemistry of plant raw materials 2007.* № 1, P. 19–24. (In Russ.)]

7. Левданский В.А., Бутылкина А.И., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. Экстрактивная переработка коры ели сибирской в ценные химические продукты. *Химия растительного сырья* 2011. № 1, С. 93–99. [Levdanskiy V. A., Butylkina A. I., Ivanchenko N. M., Kuznetsov B. N. Extractive processing of Siberian spruce bark into valuable chemical products. *Chemistry of plant raw materials* 2011. № 1, P. 93–99. (In Russ.)]

8. Fang Huang, Preet M. Singh, Arthur J. Ragauskas. Characterization of Milled Wood Lignin (MWL) in Loblolly Pine Stem Wood, Residue, and Bark. *J. Agric. Food Chem. 2011.* V. 59, P. 12910–12916.

9. Левданский В.А., Кондрасенко А.А., Левданский А.В., Лутошкин М.А. Выделение и изучение проантоцианидинов коры пихты. *Журнал СФУ. Химия 2019.* Т. 12(4), С. 604–613. [Levdansky V.A., Kondrasenko A.A., Levdansky A.V., Lutoshkin M.A. Isolation and study of abies bark proanthocyanidins. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2019.*Vol. 12(4), P. 604–613. (In Russ.)]

10. Левданский В.А., Королькова И.В., Левданский А.В., Кузнецов Б. Н. Выделение и изучение проантоцианидинов коры сосны *pinus sylvéstris l. Химия растительного сырья 2020.* № 4, С. 227–233. [Levdansky V. A., Korolkova I. V., Levdansky A. V., Kuznetsov B. N. Extraction and study of proanthocyanidins of pine bark *Pinus Sylvéstris l. Chemistry of plant raw materials 2020.* № 4, P. 227–233. (In Russ.)]

11. Neiva D. M., Rencoret J., Marques G., Gutiérrez A., Gominho J., Pereira H., del Rio J. C. Lignin from tree barks: chemical structure and valorization. *ChemSusChem 2020*. Vol. 13, P. 4537–4547.

12. Tarabanko, V. E., Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects. *Int. J. Molecular Sciences 2017*.Vol. *18*, P. 2421.

13. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Yu. V., Smirnova M.A. Influence of acid prehydrolysis on the process of wood oxidation into vanillin and pulp. *J. Wood Chem. & Tech. 2020.* Vol. 40(6), P. 421–433.

14. Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Skiba E.A., Tarabanko N., Chelbina Yu.V., Baybakova O.V., Kuznetsov B.N., Djakovitch N. Processing Pine Wood into Vanillin and Glucose by Sequential Catalytic Oxidation and Enzymatic Hydrolysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology* 2017. Vol. 37 (1), P. 43–51.

 \sim \sim

DOI: 10.17516/1998-2836-0255

УДК 678:046.2:046.3

Prospects and Development of Research of Composite Elastomer Materials

Bekhzod B. Yoqubov^{*a}, Akhmadjon Ibadullaev^b, Dilnora O. Yoqubova^a and Elmira U. Teshabaeva^b

> ^aTashkent Chemical-Technological Institute Tashkent, Uzbekistan ^bTashkent State Transport University Tashkent, Uzbekistan

Received 14.06.2021, received in revised form 22.09.2021, accepted 25.10.2021

Abstract. The aim of this work is to study the effect of new modified ingredients on the complex of properties of composite elastomeric materials. It was found that the introduction of modified ingredients into the composition of elastomeric compositions enhances interfacial interaction at the «rubber-filler» interface and the formation of additional bonds between rubber macromolecules and functional groups, as a result of which an improvement in the complex of properties of the compositions enhances interfacial interaction of modified carbon into the composition of elastomeric compositions enhances interfacial interaction at the «rubber-filler» interface and the formation of modified carbon into the composition of elastomeric compositions enhances interfacial interaction at the «rubber-filler» interface and the formation of additional bonds between rubber macromolecules and functional groups of the oligomer, as a result of which an improvement in the complex of properties of the compositions is observed. The technology of purification of mineral fillers from metal oxides has been developed. A sufficiently high degree of purification by this method is due to the fact that in the process of temperature exposure at 950 K, iron ions from the paramagnetic state (d-form Fe₂O₃) pass into ferromagnetic (r-form Fe₃O₄). Feasibility and prospects of using modified fillers, both mineral and organic, in the formulations of rubber compounds for the production of various types of rubber products.

Keywords: rubber, filler, plasticizer, accelerator, activator, modification.

Citation: Yoqubov, B.B., Ibadullaev, A., Yoqubova, D.Q., Teshabaeva, E. U. Prospects and development of research of composite elastomer materials, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 464–476. DOI: 10.17516/1998-2836-0255

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: bek-yakubov.93@mail.ru

Исследования наполненных композиционных эластомерных материалов

Б.Б. Якубов^а, А. Ибадуллаев⁶, Д.К. Якубова^а, Э.У. Тешабаева⁶

^аТашкентский химико-технологический институт Узбекистан, Ташкент ^бТашкентский государственний транспортный университет Узбекистан, Ташкент

Аннотация. Целью данной работы является изучение влияния новых модифицированных ингредиентов на комплекс свойств композитных эластомерных материалов. Установлено, что введение модифицированных ингредиентов в состав эластомерных композиций усиливает межфазное взаимодействие на границе «каучук-наполнитель» и образование дополнительных связей между макромолекулами каучука и функциональными группами, в результате чего улучшается комплекс свойств композиций. Введение модифицированного углерода в состав эластомерных композиций усиливает межфазное взаимодействие на границе «каучук-наполнитель» и образование дополнительных связей между макромолекулами каучука и функциональными группами олигомера, в результате чего улучшается комплекс свойств составов. Разработана технология очистки минеральных наполнителей от оксидов металлов. Достаточно высокая степень очистки этим методом обусловлена тем, что в процессе температурного воздействия 950 К ионы железа из парамагнитного состояния (d-форма Fe₂O₃) переходят в ферромагнетик (r-форма Fe₃O₄). Возможна и перспектива использования модифицированных наполнителей, как минеральных, так и органических, в рецептурах резиновых смесей для производства различных видов резинотехнических изделий.

Ключевые слова: каучук, наполнитель, пластификатор, ускоритель, активатор, модификация.

Introduction

Thanks to fundamental research by a number of foreign and domestic scientists in the field of chemistry and technology of composite materials, significant progress has been achieved in creating them, based on flexible-rigid-chain polymers, with a wide range of properties. Meanwhile, research in the field of creating the physicochemical foundations of the technology for producing elastomeric composite materials, using ingredients that are different in nature and structure, are far from substantiated [1,2]. This requires a fundamentally new approach to creating high-quality ingredients, taking into account the specifics of their structure and properties. All this makes it possible to move

Цитирование: Якубов, Б. Б. Исследования наполненных композиционных эластомерных материалов / Б. Б. Якубов, А. Ибадуллаев, Д. К. Якубова, Э. У. Тешабаева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 464–476. DOI: 10.17516/1998-2836-0255

from empirical to scientifically grounded selection of ingredients for the production of elastomeric composite materials for various purposes.

Vulcanizing agents are chemically active compounds that take part in the formation of the spatial structure of vulcanizates. In the process of the formation of the spatial structure with an increase in the degree of crosslinking, there is a decrease in the number average (M_n) of polymer chain segments and, accordingly, an increase in the number of crosslinks per unit volume of the vulcanizate (v). With a change in the degree of cross-linking, a gradual change in the properties of vulcanizates occurs. The equilibrium modulus with an increase in the density of the vulcanization network and in accordance with the molecular-kinetic theory of elasticity increases in direct proportion to the number of crosslinks or inversely proportional to the average molecular weight of the chain segments between the nodes of the spatial network of the vulcanizate. The change in hardness and strength characteristics of vulcanizates depends on many factors. So, during vulcanization of rubbers with sulfur, depending on the content of attached sulfur, and hence on the density of the vulcanization network, first, up to a content of bound sulfur of about 5 wt. including there is an increase in tensile strength of vulcanizates. This vulcanizate has the properties of soft rubber. With a further increase in the content of bound sulfur to 10 mass.h. the strength of vulcanizates decreases, the material becomes tough, leathery. If the content of bound sulfur is further increased, then the strength of the vulcanizate increases again, and it turns into hard ebonite. This is due to the fact that when a certain degree of crosslinking is reached, the distance between some nodes becomes too small as a result of uneven crosslinking, which makes it difficult to orientate molecular chains during stretching. This leads to local overvoltages, therefore, to rupture of circuits in these places. A further increase in bond strength with the transition from highly elastic to elastic deformation and strength in this case will be due to purely chemical bonds [3–6].

With an increase in the density of the vulcanization network, the relative and residual elongations decrease to very small values typical for brittle materials. In this case, the elasticity changes according to a complex relationship: the maximum elastic properties are manifested at such a density of the vulcanization net, at which the maximum strength is observed for soft rubbers. In addition, the swelling in solvents decreases in proportion to the increase in the degree of crosslinking [7,8].

To obtain rubbers with a given set of properties, it is necessary to provide a certain degree of crosslinking of elastomers by introducing a certain amount of vulcanizing substances into the composition. In this case, the number of formed cross-links will depend on the nature of the rubber, the nature and content of the vulcanizing substance, the conditions of vulcanization. Some accelerators are also curing agents. For example, thiurams and polysulfide accelerators at the vulcanization temperature can cure some rubbers without the use of elemental sulfur. The activity of most accelerators increases with the introduction of metal oxides, stearic acid, etc. Vulcanization accelerators for one type of rubber can completely lose the properties of accelerators and play a different role in compositions based on another rubber [8, 9].

The aim of the work is to study the effect of new modified ingredients on the complex of properties of composite elastomeric materials.

Objects and research methods

The standard rubber compound was isoprene, styrene butadiene nitrile butadiene, chloroprene rubbers. The investigated fillers were Angren kaolin, bentonite of Uzbekistan, phosphogypsum,

wollastonite, natural burnt clay, modified carbon. Physicochemical characteristics of carboncontaining secondary raw materials were determined by: GOST 25699.1-93-sampling method; GOST 25699.2-93-specific conditional surface; GOST 25699.3-93rd iodine number; GOST 25699.4-93-specific adsorption surface; GOST 25699.5-93-oil adsorption; The total oxygen content and the content of its functional groups – lactone and quinone by pyrolysis in a stream of nitrogen, carboxyl and hydroxyl – by the method of selective neutrolization with Na_2CO_3 and NaOH solutions. To isolate soluble products from carbon-containing secondary raw materials, the test sample in a filter paper bag was placed in a Soxhlet apparatus and extracted for 72 hours with gasoline, acetone, benzene, and toluene. IR spectra were recorded in the form of films on KBr-20 plates in the range of 400-2000 sm⁻¹. PMR spectra were recorded on a high-resolution NMR spectrometer on a superconducting magnet with an operating frequency for protons of 294 MHz in CCl₄ or C₆D₆ with (CH₃)₄Si solutions as an internal standard. EPR spectra were recorded on an EPR-3 instrument at 295K. The molecular weight of the extraction products of carbon-containing secondary raw materials was determined on an EP-68 in chloroorm. The production of rubber mixtures was carried out on laboratory mixing rollers RC-WW 150/330 (Rubicon, Germany). The determination of the Mooney viscosity of rubber mixtures was carried out on a Mooney MV 2000 viscometer (Alpha Technologies, England). The stress relaxation test was carried out on the same samples as the Mooney viscosity, immediately after completing the viscosity measurement by stopping the rotor very quickly and measuring the drop in the final Mooney viscosity over time. The kinetics of vulcanization of rubber compounds was determined using an ODR2000 orheometer (Alpha Technologies, UK). Technical indicators were determined by the corresponding GOST.

Results and discussion

Based on the analysis of the data of numerous studies and experimental results, it has been established that the above-mentioned raw materials cannot be used directly in the production of rubber products without preliminary processing and appropriate chemical modifications. They contain up to 5 % iron oxide and up to 30 % water, which negatively affect the technological and physical and mechanical properties of elastomeric compositions and products made from them. And the main requirement for these materials is that their content is not more than 0.3 %. After electromagnetic separation and drying at 373–426K, the content of metal oxides decreases only to 2.2 %, and the amount of bound water decreases to 15 % [8–12].

To increase the magnetic susceptibility of weakly magnetic metal oxides (mainly Fe_2O_3) and remove bound water in the composition of the investigated fillers, the method of heat treatment was used. The processing of mineral fillers was carried out for different times and temperatures, then cleaning was carried out on an electromagnetic separator. From the data in Table 1 it can be seen that in order to achieve a higher degree of purification of mineral fillers, it should be subjected to preliminary electromagnetic separation, followed by heat treatment at T = 1000–1273 K for 60 minutes and electromagnetic cleaning. A sufficiently high degree of purification by this method is due to the fact that in the process of temperature exposure at 950 K, iron ions from the paramagnetic state (d-form Fe_2O_3) pass into ferromagnetic (r-form Fe_3O_4) [13, 14].

Derivographic studies have also shown that for deep dehydration of kaolin, it is sufficient to heat the mineral at temperatures T = 773-823 K. In the case of bentonite, the removal of adsorbed water
Content of metal oxides,%									
Before	efore Heat treatment tim					ıe, min			
electromagnetic cleaning	magnetic cleaning	Sample temperature. C	20	40	60	80			
5,7	2,22	773	2,20	2,18	1,99	1,90			
		973	2,07	1,91	1,56	1,50			
		1173	1,98	1,02	0,21	0,20			
		1373	1,25	0,98	0,19	0,19			

Table 1. Influence of time and temperature of treatments on the degree of purification of mineral fillers from metal oxides

proceeds even at 363–463 K and depends on the type of cation. Removal of water and the formation of anhydrous clays occur at temperatures of 933–983 K [15].

Industrial waste phosphogypsum (PG) differs in chemical composition from traditional mineral fillers and contains mainly CaSO₄, SiO₂, H₂O, P₂O₅ and other oxides of alkali and alkaline earth metals [16,17]. According to the data of X-ray structural analysis, crystallization water is included in the composition of the crystal lattice of the PG, which is lost when it is heated above 423 K, the maximum removal of water from the FG occurs during heat treatment at a temperature of 473 K. Under these conditions, a structural transformation takes place simultaneously, as indicated by disappearance of lines d = 5.96; 4.25 Å and the appearance of the d = 3.49 Å line in the diffractogram. The latter refers to the formed anhydride. An increase in temperature to 773 K and above leads to a more intense appearance of lines characteristic of anhydride. In the temperature range 1073-1273 K, the PG completely transforms into the anhydride (anhydrous) state. Based on this, we have chosen the range of calcination temperature PG 1073-1273 K. Studies have shown (Table 2) that during heat treatment of such natural minerals as Angren kaolin, phosphogypsum, bentonite, wollastonite, natural clay at 1000-1273K also has place of structural changes, increasing oil absorption and specific geometric surface. Using the EPR method, an increase in the concentration of free radicals was established, indicating the formation of paramagnetic centers in the samples under study. A significant difference was also found between the modified fillers in the dispersibility and distribution of particles of the

	Indicators*									
The name of indicators	Before heat treatme				atment After heat treatm			tment		
	В	АК	WL	NBC	PG	MB	MAK	MW	MPH	MPG
${ m S}_{yg},{ m m}^2/\Gamma$	29,1	21,2	2,1	18,3	2,2	35,4	24,2	2,9	22,2	2,9
Oil absorption ml/100g:										
linseed	32,0	21,0	7,48	21,3	16,4	34,1	27,0	9,46	24,5	17,9
petrolatum	38,2	28,0	10,2	20,3	24,6	44,2	34,0	12,3	27,1	26,4
DBP	36,4	25,2	11,9	18,1	26,2	43,0	31,5	14,3	24,3	27,6

Table 2. Specific geometric surface and oil absorption of mineral fillers, depending on the conditions of heat treatment, at 1273 K, for 60 minutes

* Original B – bentonite, AK – Angren kaolin, WL – wollastonite, NBC – naturally burnt clay, PG – phosphogypsum, MB – Modified bentonite, MAK – Angren kaolin, MW – wollastonite, MPH – phosphogypsum. modified fillers in the elastomeric matrix, as compared to the unmodified ones. The best dispersibility and, accordingly, the highest degree of uniformity in the distribution of filler particles is characteristic of rubber mixtures filled with modified fillers [18–20].

Elastomers were studied by the method of static adsorption from dilute solutions in order to reveal the peculiarities of the interaction of macromolecules of various rubbers with particles of modified mineral fillers. It was found that modified mineral fillers have a higher adsorption activity to rubber macromolecules as compared to unmodified ones. Apparently, this effect is due to an increase in their specific surface area and concentration of active centers. It was found that modified phosphogypsum, just like chalk, exhibits low adsorption capacity; therefore, it can be concluded that these materials have the same specific surface area. It is noticed that depending on the type of elastomer, the value of the maximum adsorption value of fillers changes significantly.

As a result of the experimental studies, the following sequence of the arrangement of the studied mineral fillers in terms of adsorption activity to rubber macromolecules was established:

MB>MAK>NBC>MW>MPH

The results of the physicochemical analysis of carbon-containing secondary raw materials (production waste) indicate (Table 3) the difference in its chemical composition from the well-known grades of low-structural technical carbons T 900, T 701, T 705, P 803, namely, with increased oxygen and hydrogen content. The study of the products of extraction of carbon-containing secondary raw materials indicate the presence of up to 12 % of organic compounds, sized on the surface of carbon particles. The elemental composition was established: carbon-92.11 %, hydrogen-5.70 % and oxygen-2.19 %. The gross formula of the extract is C54H40O. The number average molecular weight according to gel chromatography data is \approx 700. IR spectroscopic studies show that the extraction products are combinations of condensed aromatic and paraffinonaphthenic hydrocarbons, as well as oxygen-containing carbonyl compounds. This, in particular, is indicated by the appearance of characteristic absorption bands in the region of 3050 cm-1 (stretching vibrations of C-H bonds of the aromatic ring), 2860, 2930 and 2975 cm-1 (stretching vibrations of C-H bonds of methylene and methyl groups). Absorption bands are also found at 1710 cm-1 (carbonyl group C = 0) in the carbon chain, and in asphaltene resins at 1730 cm-1. The absorption bands in the region of 1500-1600 cm-1 correspond to stretching vibrations of C = C – bonds, which are products of thermal cyclization and oligomerization of acetylene. Obtaining PMR spectra, in turn, indicate the presence of protons at d = 6.70 ppm, d = 6.85 ppm, d = 7.10 ppm, characteristic of aromatic structures and its substituted derivatives.

The extracted product gives a narrow single EPR signal with a PMC concentration of 1×10^{14} spin / g., g is a factor close to the g factor of a free electron. It should be noted that the results of the mass spectrometric study also confirmed the proposed composition of the extract products. Studies have shown that the carbon-containing secondary raw material is modified carbon, the surface of which is microencapsulated with oligomeric oxygen-containing compounds. The thickness of the oligomeric cover, calculated from the value of the specific geometric surface, was about 50–60 E. The modified carbon is characterized by an increased value of the oil and iodine numbers, which is associated with the surface roughness (Sc = 25–30 m2 / g) and the presence of polyconjugated systems. In addition, we note that it is characterized by a high degree of dispersion.

The name of indicators	Content,%						
The name of mulcators	MC*	Т 900	T 701	Т 705	П 803		
Carbon	88–90	96–99	96–98	96–98	97–99		
Hydrogen	3-4	0,3-0,5	0,4–0,6	0,6-0,8	0,4-0,6		
Oxygen	6–7	0,1-0,2	0,3–0,5	0,3–0,5	0,1-0,2		
Sulfur	-	0,1	0,3	0,3	0,2		
Ash content	0,8–0,9	0,1-0,2	0,4–0,6	0,4-0,5	0,4-0,5		

Table 3. Elemental composition of MC and some grades of carbon black

* MC – modified carbon.

Electron microscopic studies indicate that the structure of the modified carbon particles is somewhat different from the particles of the original technical carbon, there are no clear boundaries of the spheroidal shape of particles characteristic of carbon black. However, after heat treatment at 1573 K for 1 hour (in a nitrogen atmosphere), its structure approaches the structure of carbon black, and the average surface particle diameter decreases from 30.6 to 21.5 nm. An increase in the specific geometric surface from 20.3 to 29.3 m2 / g is observed. The latter is probably due to the process of dispersion of larger particles due to the volatilization of moisture and other accompanying substances during heat treatment.

Comparing the results of X-ray studies of the initial and heat-treated modified carbon, it was found that they are characterized by the presence of an insignificant impurity of crystalline phases. These phases, apparently, refer to hydrocarbons contained in its composition (up to 12 %). The main phase of modified carbon is a phase with a typical turbostratic structure (packing of structural element-graphite-like), which is proved by the characteristic asymmetric profile of diffraction fringes. The diffractograms of modified carbon, in contrast to the diffractogram of carbon black, are characterized by a rather low ordering of the turbostratic layers of layers, as evidenced by the value of J_{002} / J_{002} . It should be noted that the interplanar spacings (d_{002}) for carbon black are significantly lower. The degree of ordering of the modified carbon (parameter J_{002} / J_{002}) increases with high-temperature (973–1573 K) treatment. The sizes of the areas of coherent distance of amorphous phases are determined, the height is 12–0.5 Å, the size of the layers varies within 15–20 Å. The conducted studies suggest that the structure of modified carbon seems to be an intermediate stage in the formation of soot structures. It can be assumed that the use of a carbon filler finished with an oligomer coating, consisting of a conjugation system, makes it possible to formulate a fundamentally new approach for creating filled elastomeric compositions with improved properties.

It was found that the introduction of modified carbon into the composition of elastomeric compositions increases the carbon content of the rubber gel, the density of the mesh, the stress – deformation of rubbers, and the degree of swelling of the sample decreases. This is due to the presence of oligomer components, especially on the surface of carbon particles. In order to clarify the nature of the influence of oligomer fractions on the process of structure formation of rubbers, the modified carbon was subjected to selective extraction and carbon black P 803 was modified with the obtained oligomer. The introduction of modified carbon black P 803 into rubber compounds leads to an increase in the content of carbon rubber gel (CRG) and an increase in stress (E300) with an increase in the density of the mesh and a decrease in the swelling of elastomeric compositions. Presumably, this is due

to: firstly, with an increase in the adsorption interaction of modified carbon black P 803 with rubbers, and secondly, the formation of additional bonds between rubber macromolecules and functional groups of the oligomer, confirmed by IRS, DTA, and TGA data.

Thus, we can assume that the introduction of modified carbon into the composition of elastomeric compositions enhances interfacial interaction at the rubber-filler interface and the formation of additional bonds between rubber macromolecules and functional groups of the oligomer, as a result of which an improvement in the complex of properties of the compositions is observed.

Physicochemical properties of fillers significantly affect the basic technological and physical and mechanical properties of elastomeric compositions. When studying the process of mixing rubbers of various nature with modified fillers (MB, MV, MAK, NBC, MU and MFG), the distinctive behavior of these fillers in non-crystallizing rubbers SKMS-30RP and SKN-18 was established. It is noted that in the process of mixing SKMS-30RP rubber with 100 wt.h. MAC, 60 parts by weight MB, 80 parts by weight GLEE and 60 wt.h. MV appears on the plastogram a second maximum, depending on the mixing time: $\varphi = 14-16$, 16–18, 13–14 and 14–15 minutes, respectively. In the case of 50 wt.h. MU SKN-18 maximum is observed at f = 6–9 minutes, which is associated with the end of the process of dispersion of fillers and the formation of a homogeneous mixture. The appearance of this effect is due to the manifestation of special interactions at the rubber-filler interface (Fig. 1).

It is shown that the increased rubbing and absorption in the elastomer of the studied modified fillers in comparison with unmodified and commercially used fillers, which are characterized by lower values of the amplitude of torque oscillations. This, in turn, leads to better workability and plasticity of rubber compounds. It was found that this circumstance is due to the physicochemical, structural features of the modified mineral fillers, and in the case of modified carbon, the presence of an intermediate oligomeric layer that plays the role of a sizing agent. In favor of this assumption, a



Fig. 1. Plastograms of the kinetics of the change in torque in time during the displacement (D_{Dis}) of 40 wt.h. IB (a) and MOB (b) per 100 wt.h. rubber SKMS-Z0ARP

- 471 -

decrease in the time and temperature of mixing elastomeric compositions filled with modified fillers is indicated in comparison with unmodified and commercially used ones.

The study of the rheological properties of filled elastomeric compositions showed that the lower the shear stress (\tilde{U}), the greater the manifestation of the effect of the filler on the effective viscosity (EE) of the mixture. At the same time, the introduction of modified mineral fillers into the composition of the elastomer leads to an increase in the ZE of rubber compounds as they are filled. This is especially true in the case of highly dispersed bentonite and Angren kaolin.

The values of the apparent activation energy (E) of the viscous flow of elastomers filled with the investigated fillers were determined. A significant difference was found in the behavior of modified bentonite and Angren kaolin in non-crystallizing rubber SKMS-30RP, characterized by a high value of E viscous flow (64.3 and 56.6 kJ / mol). For comparison, we can note the system containing the original bentonite and Angren kaolin (42.7 and 40.8 kJ / mol). This behavior of modified bentonite and Angren kaolin is possibly related to structural features, as well as more efficient interaction at the rubber-filler interface.

It was found that with an increase in the filler content in the rubber, the recoverability of the rubber mixture after deformation significantly decreases. At the same time, the ability of the system to accumulate the energy of elastic deformation, i. e. swelling of the extrudate (Pe), largely depends on the specific geometric surface (Ssp) of the fillers. So, for example: when filling the rubber with 60 wt.h. with modified bentonite, Angren kaolin and phosphogypsum, the swelling of the extrudate (Re) from unfilled rubber is reduced by 545, 510 and 250 % (for SKI-3); 360, 325, and 310 % (for KR-50 nairite), respectively. The ability of the system to accumulate the energy of elastic deformations decreases with an increase in the content of the filler according to the value, its Ssp. According to the influence of the rheological properties of elastomeric compositions, the fillers studied by us, in accordance with the values of E, and Re, can be arranged in the following row:

MB > MAK > NBC > MC > MPH

Plasto-elastic properties of filled rubber compounds with modified fillers have shown that in terms of their technological parameters, they practically do not differ from commercially used mineral fillers. However, at high degrees (more than 30 parts by weight per 100 parts by weight) of rubber filling, it will be necessary to take into account the specific surface area of modified bentonite, Angren kaolin and natural burnt clay, which contributes to a more significant increase in the effective viscosity of rubber compounds.

It has been established that the introduction of modified carbon and natural burnt clay into the composition of the composition increases the confection stickiness of rubber mixtures, in comparison with carbon black P803 and EK. For example, when filling 50 wt.h. rubbers SKI-3, Nairite KR-50, SKMS-30RP and SKN-18 MU and NBC; the confection stickiness of rubber mixtures is 2.15 and 1.86 kN / m: 1.60 and 1.12 kN / m; 2.20 and 1.81 kN / m; 1.40 and 1.21 kN / m, respectively. It is noticed that in the case of using phosphogypsum as a filler, in the formulations of rubber compounds, it manifests itself as very inert, similar to chalk.

In the case of modified carbon, this effect increases with an increase in its content, and vulcanizates are characterized by higher tensile strength (Fp), compared to rubber containing P803 carbon black. So, for example, with a content of 40 wt.h. MU and carbon black P803 in the composition of elastomeric



Fig. 2. Dependence of the conditional stress on the elongation of rubbers (filler content 40 parts by weight per 100 parts by weight of rubber) -a, swelling and mesh density of composites-b based on SKMS-30ARP rubber. IB (---) and MOB (••)

compositions based on SKI-3, nairite KR-50, SKMS-30RP and SKN-18, Fr values are 21.5 and 17.5; 12.6 & 9.7; 13.1 & 10.1; 15.2 and 12.9 MPa, respectively. Obviously, this is due to the presence of an oligomeric cover on the surface of carbon particles, which enhances the effect of the interaction of the rubber-filler. This is evidenced by a decrease in the conditional stress during elongation of rubbers containing heat-treated modified carbon. It has been established that the introduction of modified fillers into compositions significantly increases the resistance of rubbers to tearing in comparison with commercially used fillers. This is especially pronounced when the content is 60–70 wt.h. modified fillers per 100 wt.h. rubber SKMS-30RP, i. e. tear resistance increases from 42.6 to 74.2 kN / m.

The study of the effect of modified fillers on the dynamic properties of rubbers under repeated compression showed that when they are introduced into the composition of the compositions, a decrease in heat generation and permanent deformation is observed. They also affect the dynamic durability of rubbers under repeated stretching (Nras). In compositions based on rubbers, Nairite KR-50, SKMS-30RP and SKN-18 Nrac passes through a maximum and its greatest value is observed at a content of 40–60 wt.h. per 100 wt.h. rubber. It was shown that the combination of the studied modified fillers with carbon blacks (P324, K354, etc.) also gives a certain effect. So, with an increase in the content of modified carbon, when combined with a mineral filler, the elastic-strength properties of vulcanizates increase. This process can be controlled and purposefully improved a number of technological and technical parameters of elastomeric compositions. In this case, special attention should be paid to the degree of filling and the ratio of the modified filler and carbon black.

The study of the effect of modified fillers on the dynamic properties of rubbers under repeated compression showed that when they are introduced into the composition of the compositions, a decrease in heat generation and permanent deformation is observed. They also affect the dynamic durability of rubbers under repeated stretching (Nras). In compositions based on rubbers, Nairite

Indicators	Rubber text № 9	ile products 9101	Metal frame products № 922		
mucators	Standard composition	Suggested composition	Standard composition	Suggested composition	
P, conven. unit.	0,35-0,40	0,40	0,35-0,40	0,40	
F _r , MPa	9,2-10,2	15,6	3,0-4,0	9,3	
E _{relatively} ,%	300-350	320	200-250	220	
F _{making} ,%	8-10	6	4-6	4	
P _a , kN/m	40-45	68	40-50	59	
Stickiness (BN-5006, rbr 1,5), kg.	1,0-1,5	1,8	1,2–1,6	1,6	
Adhesion strength, MPa	0,70-0,80	0,92	0,7–0,8	1,10	

Table 4. Influence of the proposed modified bentonite performance properties of rubber-textile and metal-frame products

KR-50, SKMS-30RP and SKN-18 Nrac passes through a maximum and its greatest value is observed at a content of 40–60 wt.h. per 100 wt.h. rubber.

Table 4 shows the operational properties of production formulations for obtaining textile and metal frame products using modified bentonite. As can be seen from the table, the technological and physical and mechanical properties of the composition are much higher than the required standard indicators. This shows, firstly, that modified bentonite can replace standard ingredients, and secondly, the dispersion of the modified bentonite creates a colloidal disperse system together with elastomers ensures their uniform distribution throughout the composition.

It was shown that the combination of the studied modified fillers with carbon blacks (P324, K354, etc.) also gives a certain effect. So, with an increase in the content of modified carbon, when combined with a mineral filler, the elastic-strength properties of vulcanizates increase. This process can be controlled and purposefully improved a number of technological and technical parameters of elastomeric compositions. In this case, special attention should be paid to the degree of filling and the ratio of the modified filler and carbon black

Conclusion

The technology of purification of mineral fillers from metal oxides has been developed. A sufficiently high degree of purification by this method is due to the fact that in the process of temperature exposure at 950 K, iron ions from the paramagnetic state (d-form Fe₂O₃) pass into ferromagnetic (r-form Fe₃O₄). Feasibility and prospects of the use of modified fillers, both mineral and organic, in the formulations of rubber compounds for the production of various types of rubber products.

References

1. Primeneniye rezinovykh tekhnicheskikh izdeliy v narodnom khozyaystve. Spravochnoye posobiye. The use of rubber technical products in the national economy. Reference manual. Moscow, 1996, Khimiya, 378 p.

 Negmatov N.S., Ziyamukhamedova, U.A., Kuluev, A.R. Antifriction materials and water-soluble compounds on basis of polymers for reducing the mechanical damage of cotton fibers. *Plastics: Synthesis Properties Recycling Applications* 2002. Vol. 1, P. 42–45. 3. Umarov, A., Kamalova, D., Investigation of ultrafine expansion in Epr studies of a polymer composition based on polystyrene. *AIP Conference Proceedings* 2020, 2308, 030019.

4. Liu Y., Wang W., Wang A., Jin Z., Zhao H., Yang Y. Effect of vapor pressure on performance of sulfurized polyacrylonitrile cathodes for Li/S batteries. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, P. 625–630.

Available at: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra24443b#!divAbstract

5. Bukit N., Ginting E. M., Pardede I. S., Frida E., Bukit B. F., Mechanical properties of composite thermoplastic hdpe natural rubber and palm oil boiler ash as a filler. *The open access Journal of Physics* 2018. Vol. 1120, P. 1–8. doi: 10.1088/1742–6596/1120/1/012003.

6. Miradullaeva, G., Rakhmatov, E., Bozorov, O., Ziyamukhamedova, U., Shodiev, B. Mathematical modeling of rheological properties during structure formation of heterocomposite potting materials and coatings and their application. *Lecture Notes in Civil Engineering* 2021. Vol. 150, P. 346–355.

7. E.M. Ginting, N. Bukit, GultomD. Motlan, E. Frida, B.F. Bukit, Preparation and characterization of oil palm empty bunches powder as A filler of polypropylene natural rubber, *International Journal Civil Engineering Technology* 2019. Vol. 10(6), P. 453–464.

8. Myint N.N., Aye T.T., Naing K.M., Wynn N. Performance study of the natural rubber composite with clay minerals. *Myanmar Academy* of *Arts and Science*. 2008, Vol. 1(6), P. 151–159.

9. Ziyamukhamedova U., Djumabaev D., Shaymardanov B. Mechanic chemical modification meth od used in the development of new composite materials based on epoxy binder and natural min erals. Turkey. *Turkish Journal of Chemistry*, 2013. Vol. 37(1), P. 51–56.

10. Phrommedetch S., Pattamaprom C., Compatibility improvement of rice husk and bagasse ashes with natural rubber by molten-state maleation, *European Journal* of *Scientific Research*. 2010. Vol. 43(3), P. 411–416.

11. Bukit N., Frida E., The effect zeolite addition in natural rubber polypropylene composite on mechanical, structure, and thermal characteristics, Makara. *Journal Technology*, 2013. Vol. 27(3), P. 113–130.

11. Ибадуллаев А., Негматов С.С., Хайдаров И.Ю., Тешабаева Э.У. Влияние дисперсных наполнителей на вязкоупругие свойства невулканизованных эластомеров. Композиционные материалы 2003. Т. 2, С. 5–7. [Ibadullaev A., Negmatov S.S., Xaydarov I.YU., Teshabaeva E.U. [Influence of dispersed fillers on the viscoelastic properties of uncured elastomers. *Composite materials*, 2003. Vol. 2, P. 5–7. (In Russ.)]

12. Ibadullayev A., Muftullaeva M.B. Study of adsorption properties of montmorillonite of Karakalpakstan. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences* 2019. Vol. 7(8), P. 57–63.

13. Ibadullayev A., Muftullaeva M. B. Study of physic-chemical properties of montmorillonite of Karakalpakstan. Nukus, *Science and education in Karakalpakstan* 2019. Vol. 4, P. 10–14.

14. Тешабаева Э.У., Ибадуллаев А., Жураев В.Н. Создание и применение ингредиентов на основе местных сырьевых ресурсов и отходов производств в эластомерных композиционных материалах. *Химия и химическая технология* 2016. С. 66–71. [Teshabaeva E. U., Ibadullaev A., Juraev V.N. Creation and application of ingredients based on local raw materials and production waste in elastomeric composites. *Chemistry and chemical technology* 2016, P. 66–71. [In Russ.]

15. Негматов С.С., Тешабаева Э.У., Ибадуллаев А., Таджиева Г.С., Носирова Л.Т. Исследование влияния кизылгии на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе

каучуков общего и специального назначения. *Композиционные материалы* 2004. Vol. 4, P. 45. [Negmatov S. S., Teshabaeva E. U., Ibadullaev U., Tadjibaeva G. S., Nosirova L. T. Investigation of the effect of kizilgia on the kinetics of vulcanization of rubber compounds based on rubbers for general and special purposes. *Composite materials*, 2004. Vol. 4, P. 45. (In Russ.)]

16. Ибадуллаев А. Изучение влияние монтмориллонита Каракалпакстана на технологические свойства эластомерных композиций. *Композиционные материалы* 2019. Т. 3, С. 8–14. [Ibadullaev A. Study of the influence of montmorillonite of Karakalpakstan on the technological properties of elastomeric compositions. *Composite materials*, 2019. Vol. 3, P. 8–14. (In Russ)]

17. Негматов С.С., Ибадуллаев А. Исследование и разработка способов совершенствования основных этапов технологии получения высокодисперсных высокоэффективных ингредиентов местного сырья. *Композиционные материалы* 2003. Т. 1, С. 53–54. [Negmatov S. S., Ibadullaev A. Research and development of ways to improve the main stages of technology for obtaining fine-dispersed highly effective ingredients based on local origin. *Composite materials* 2003. Vol. 1, P. 53–54. [In Russ.]

18. Ибадуллаев А., Таджибаева Г.С., Тешабаева Э.У., Негматов С.С. Исследование технологических свойств эластомерных композиций с наполнителем кызылгия. *Композиционные материалы* 2004. Т. 1, С. 62. [Ibadullaev A., Tadjibaeva G.S., Teshabaeva E. U., Negmatov S.S. Study of the technological properties of elastomeric compositions filled with kyzylzhiya. *Composite materials* 2004. Vol. 1, P. 62. (In Russ.)]

19. Негматов С.С., Ибадуллаев А., Джубаев А.Б. Механохимическая активация – эффективный метод улучшения эксплуатационных свойств и долговечности композитного материала. *Композиционные материалы* 2003. Т. 3, С. 47–48. [Negmatov S.S., Ibadullaev A., Djubaev A.B. Mechanochemical activation is an effective method for improving the performance properties and durability of composite material. *Composite materials* 2003. Vol. 3, P. 47–48. (In Russ.)]

20. Юсупов А.М., Ибадуллаев А., Негматов С.С., Таджибаева Г.С. Усиление эластомеров со структурно химическим модифицированным бентонитом. *Композиционные материалы* 2001. Т. 2, С. 47–50. [Yusupov A. M., Ibadullaev A., Negmatov S. S., Tadjibaeva G. S. Strengthening elastomers with structurally chemically modified bentonite. *Composite materials* 2001. Vol. 2, P. 47–50. (In Russ.)]

DOI: 10.17516/1998-2836-0256

УДК 543.054:543.423:546.19

Adsorption Separation of Arsenic(III) and Arsenic(V) using Functionalized Silica Gels

Elena V. Borodina^a, Svetlana L. Didukh-Shadrina^{*a}, Vladimir N. Losev^a and Anatoly K. Trofimchuk^b

> ^aScientific research engineering center «Kristall» Siberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation ^bDepartment of Inorganic Chemistry Taras Shevchenko National University of Kyiv Kyiv, Ukraine

Received 10.08.2021, received in revised form 20.09.2021, accepted 30.10.2021

Abstract. A method for the adsorption separation of inorganic arsenic species (As(III)/As(V)) using sequentially connected preconcentrating columns filled with functionalized silica gels and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry was proposed. As(V) was effectively retained at pH 3.5-6.5 by an adsorbent containing groups of quaternary phosphonium bases on the surface and exhibiting the properties of an anion exchanger. In this pH range, As(III) was not extracted, which made it possible to separate As(V) from As(III). As(III) was retained in a wide pH range of 1-6 by a complexing adsorbent containing mercapto groups on the surface. Adsorbed As(V) was quantitatively eluted from the surface with 1M HNO₃, and As(III) – with 5 % unithiol solution in 2M HCl. The use of «non-aggressive» eluents allows us to reuse adsorbents for preconcentration of As(III) and As(V) at least 5 times. The separation efficiency was confirmed by the analysis of model solutions.

Keywords: arsenic, separation of chemical species, silica gel, adsorption preconcentration.

Acknowledgments. The research was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number 20–43–240006.

Citation: Borodina, E. V., Didukh-Shadrina, S. L., Losev, V. N., Trofimchuk, A. K. Adsorption separation of arsenic(III) and arsenic(V) using functionalized silica gels, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 477–488. DOI: 10.17516/1998-2836-0256

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

Corresponding author E-mail address: semdid@mail.ru

Сорбционное разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) с помощью функционализированных силикагелей

Е.В. Бородина^а, С.Л. Дидух-Шадрина^а, В.Н. Лосев^а, А.К. Трофимчук⁶ ^аНаучно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета Российская Федерация, Красноярск ⁶Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко Украина, Киев

Аннотация. Предложен способ сорбционного разделения неорганических форм мышьяка (As(III)/As(V)) с помощью функционализированных силикагелей с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. As(V) эффективно удерживается при pH 3,5–6,5 сорбентом, содержащим на поверхности группы четвертичных фосфониевых оснований. В данном диапазоне pH отсутствует сорбция As(III), что позволяет отделять As(V) от As(III). Для извлечения As(III) предложен сорбент, функционализированный меркаптогруппами, который количественно извлекает As(III) в диапазоне pH 1–6. Сорбированный As(V) количественно элюируется с поверхности 1М HNO₃, а As(III) – раствором 5 %-го унитиола в 2М HCl. Использование «неагрессивных» элюентов позволяет использовать сорбенты для повторного концентрирования As(III) и As(V) не менее 5 раз. Коэффициент концентрирования As(III) и As(III) и As(V) равен 20. Эффективность разделения подтверждена анализом модельных растворов.

Ключевые слова: мышьяк, разделение химических форм, силикагель, сорбционное концентрирование.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20–43–240006.

Цитирование: Бородина, Е.В. Сорбционное разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) с помощью функционализированных силикагелей / Е.В. Бородина, С.Л. Дидух-Шадрина, В.Н. Лосев, А.К. Трофимчук // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 477–488. DOI: 10.17516/1998-2836-0256

Мышьяк широко распространен в атмосфере, почвах, природных водах и живых организмах из-за интенсивного использования мышьяксодержащих продуктов (пестицидов, гербицидов, консервантов), из-за вулканической деятельности, сжигания реактивного топлива и мусора. Последнее время большое внимание уделяется загрязнению мышьяком, так как это один из токсичных элементов, который может накапливаться по пищевой цепочке и представлять угрозу для здоровья людей [1]. Также мышьяк может попадать из подземных вод в почвы, а из них в растения и, в конечном счете, в организм человека. Высокое содержание мышьяка в объектах окружающей среды провоцирует различные заболевания, в том числе некоторые виды рака [2].

В природе мышьяк подвергается биохимическому воздействию, претерпевая окислительновосстановительные превращения, поэтому данный элемент присутствует в окружающей среде в виде нескольких форм, которые обладают различной подвижностью, биодоступностью и токсичностью [3]. В целом, неорганические формы мышьяка более токсичны, чем органические, а токсичность As(III) в 10–20 раз выше, чем As(V) [4]. Это связано с тем, что As(III) взаимодействует с тиольными группами цистеина и метионина в составе белков-ферментов, блокируя их работу. Арсенат в почвах и донных отложениях может также восстанавливаться до арсенита в результате жизнедеятельности бактерий [5].

Дополнительную трудность при анализе создает взаимный переход форм мышьяка друг в друга при обычных атмосферных условиях, поскольку в отобранных образцах воды при хранении протекают окислительно-восстановительные процессы, которые искажают результаты определений. Для решения этой проблемы авторы работы [6] проводили разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) непосредственно сразу после отбора проб в полевых условиях.

Аналитические методы для разделения и концентрирования форм мышьяка рассмотрены в ряде обзоров [7–10]. Основным подходом в разделении и концентрировании неорганических форм мышьяка служит сочетание эффективного метода разделения с чувствительным методом определения. В целом, методы определения форм мышьяка можно разделить на хроматографические и нехроматографические. Несмотря на то, что хроматографические методы обладают рядом непревзойденных достоинств, нехроматографические методы отличаются значительно большей чувствительностью, простотой, экономичностью и доступностью, поэтому их развитие является актуальной задачей. Особо при этом стоит выделить сорбционный метод, который обеспечивает высокую эффективность разделения форм, высокие коэффициенты концентрирования, простоту, экспрессность и экономичность.

В качестве сорбентов для разделения и конценрирования форм мышьяка используется множество материалов различной природы: разнообразные смолы [11–15], активные угли [16], углеродные нанотрубки [17, 18], магнитные сорбенты [19], биосорбены [20] и т. п., однако наиболее широко применяются материалы на основе оксида кремния [21–23], в частности силикагель. Силикагели с закрепленными функциональными группами различной природы хорошо изучены и находят повсеместное применение, так как обладают рядом ценных свойств, а полученные с их применением результаты легко воспроизводятся.

Сорбенты, селективно извлекающие As(V), содержат, как правило, анионообменные группы, ибо мышьяковая кислота представлена в водных растворах преимущественно анионной формой, а сорбенты, селективно извлекающие As(III), включают серусодержащие комплексообразующие группы, ибо диссоциация мышьяковой кислоты начинается только при pH > 9. Смешанные сорбенты, содержащие и ионообменные, и комплексообразующие группы, например кремнезем, химически модифицированный меркапто- и аминогруппами, способны извлекать обе формы мышьяка одновременно [23].

Для последующего определения мышьяка атомно-спектральными методами анализа необходимо проведение стадии элюирования. Особую сложность при этом представляет элюирование As(III) с поверхности серосодержащих сорбентов, на которой он очень прочно удерживается. Большинство исследователей предлагают в качестве элюента использовать растворы NaOH различной концентрации [24], которые фактически частично разрушают верхний слой матрицы кремнезема и смывают As вместе с функциональными группами сорбента. В этом случае сорбент не регенерируем, а элюат представляет собой щелочной раствор, содержащий кремниевую кислоту, которая повреждает кварцевую распылительную систему ИСП-АЭС и ИСП-МС спектрометров.

Поэтому сорбционное разделение As(V) и As(III) с использованием регенерируемых сорбентов и последующее их определение является актуальной задачей.

В данной работе для сорбционного разделения и концентрирования As(V) и As(III) перед их последующим определением атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом использована двухколоночная система, содержащая два типа функционализированных силикагелей – с трифенилфосфониевыми группами и меркаптопропильными группами.

Экспериментальная часть

Приборы. Распределение мышьяка между водной фазой и сорбентом контролировали по анализу водной фазы методом ИСП-АЭС с использованием спектрометра iCAP 6500 Duo (Thermo Scientific, США). Оптимальные параметры работы прибора представлены в табл. 1. рН растворов измеряли с помощью иономера SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария) с комбинированным электродом InLabExpertPro. Перистальтический насос Masterflex L/S (Cole-Parmer Instruments Company, США) применяли для прокачивания жидкостей через стеклянные миниколонки (внутренний диаметр 3 мм, высота 5 см), заполненные сорбентом. Концентрацию трифенилфосфониевых и меркаптопропильных групп, закрепленных на поверхности кремнезема, определяли методом элементного анализа на анализаторе HCNS-0 EA 1112 (Flash, США).

Реактивы. Исходные растворы As(III) с концентрацией 5 мг/л готовили из стандартного раствора ионов ГСО № 7976–2001 растворением аликвоты в дистиллированной воде. Исходные растворы As(V) с концентрацией 5 мг/л готовили окислением стандартного раствора ионов ГСО As(III) № 7976–2001 кипячением с пероксидом водорода. Полученный раствор доводили до объема 50 мл. Необходимое значение pH создавали растворами HCl, NaOH квали-

Таблица 1. Параметры ИСП-АЭС определения

Table 1. ICP-OES operational conditions

Характеристики	Параметры		
Мощность генератора плазмы	1150 Вт		
Распылительный поток	0.7 л/мин		
Охлаждающий поток	12 л/мин		
Вспомогательный поток	0.5 л/мин		
Скорость насоса	60 об/мин		
Время стабилизации насоса	5 c		
Время интегрирования сигнала	15 c		
Обзор плазмы	аксиальный		
Количество измерений	3		

Таблица 2. Реагенты для элюирования As(III)

Table 2. Reagents for As(III) elution

Полное название реагента (Сокращенное название)	Структурная формула	Производитель, CAS №
3-меркапто-1-пропан сульфонат натрия (МП)	HS ONa	Sigma-Aldrich, 17636–10–1
2-меркаптоэтансульфонат натрия (МЭС)	HS O II S-ONa O	Sigma-Aldrich, 19767–45–4
2-меркапто-5-бензимидазол сульфокислота натривая соль (МБИ)	NaO-S NaO-S N-SH ·	Sigma-Aldrich, 207511–11–3
Тиомочевина	S H ₂ N NH ₂	ООО «Универхимик»
2,3-дитиол-1-пропансульфонат натрия (унитиол)	SH HS↓↓SO₃H	Sigma-Aldrich, 4076–02–2

фикации х. ч. Реактивы, используемые в качестве десорбирующих растворов (табл. 2), имели квалификацию х. ч. В качестве основы для синтеза сорбента взяли кремнезем марки Силохром С-80 (Люминофор, Россия), фракция 0,1–0,2 мм, удельная поверхность 80 м²/г, средний диаметр пор 50 нм.

Синтез сорбентов. Синтезы функционализированного кремнезема меркаптопропильными (МПС) или трифенилфосфониевыми группами (ТФФС) проводили по методикам [25, 26].

Методика эксперимента. Зависимость степени извлечения As(III) и As(V) от pH и времени контакта фаз исследовали в статическом режиме. Для этого в стеклянную пробирку с притертой пробкой вводили раствор As(III) или As(V), содержащий 10 мкг As, добавляли HCl или NaOH для создания необходимого значения pH, воду до общего объема 10 мл, вносили 0,1 г сорбента ТФФС или МПС и встряхивали в течение 5–30 мин в зависимости от целей эксперимента. Раствор отделяли от сорбента декантацией и определяли в нем остаточное содержание мышьяка методом ИСП-АЭС при длине волны 189,042 нм.

При исследовании сорбции в динамическом режиме в стеклянную миниколонку помещали 0,1 г сорбента ТФФС или МПС и при помощи перистальтического насоса пропускали через нее раствор As(V) или As(III) соответственно. Остаточное содержание мышьяка определяли в каждых 10 мл прошедшего раствора методом ИСП-АЭС. По полученным результатам строили динамические выходные кривые.

Для десорбции мышьяка в динамическом режиме через стеклянную миниколонку, содержащую 0,1 г сорбента ТФФС или МПС с сорбированным As(V) или As(III) соответственно в количестве 10 мкг, пропускали 5 и 10 мл десорбирующего раствора со скоростью потока 1 мл/мин. Содержание мышьяка в растворе после десорбции определяли методом ИСП-АЭС.

Результаты и обсуждение

Сорбционное извлечение As(III) и As(V). Количество трифенилфосфониевых и меркаптопропильных групп, закрепленных на поверхности кремнеземов, по данным элементного анализа, составило 0,08 и 0,6 ммоль/г соответственно. Функционализированную поверхность синтезированных сорбентов можно представить в следующем виде:



Важным фактором, определяющим распределение и разделение видов мышьяка, является pH раствора. ТФФС, имеющий положительно заряженную поверхность и выступающий как типичный анионообменник, извлекает As(V) из водных растворов при pH > 2,0 (рис. 1, кривая *I*). Максимальная степень извлечения достигается при pH 3,5–6,5 и составляет \geq 95 %. При данных значениях pH As(V) существует в водных растворах в виде арсенат-ионов: H₂AsO₄⁻ (pK_{a1}=2,3), HAsO₄²⁻ (pK_{a2}=7,0) [24]. Взаимодействие между As(V) и трифенилфосфониевыми группами при pH < 3 значительно снижается, что связано с существованием As(V) в нейтральной молекулярной форме. 50%-ная сорбция As(V) наблюдается при pH = 2,5, что близко к значению pKa₁ ионизации мышьяковой кислоты по первой ступени. Время установления сорбционного равновесия при pH 3,5–6,5 не превышает 10 мин.



Рис. 1. Степень извлечения As(V) (*1*) и As(III) (2,3) сорбентами ТФФС (*1*, 2) и МПС (3) от pH раствора: $m_{copбентa} = 0,1$ г, $C_{(As)} = 1$ мкг/мл, $V_{p-pa} = 10$ мл

Fig. 1. Extraction of As(V) (1) and As(III) (2, 3) by TPPS (1, 2) and MPS (3) sorbents vs. pH: $m_{adsorbent} = 0.1$ g, $C_{(As)} = 1 \ \mu g \ mL^{-1}$, $V_{sol} = 10 \ mL$

Мышьяк(III) находится в растворе при данных условиях в виде недиссоциированной мышьяковистой кислоты (pK_{al}=9.2) и не извлекается сорбентом ТФФС (рис. 1, кривая 2).

Высокую сорбционную эффективность по отношению к As(III) проявляет сорбент МПС. Количественное извлечение (степень извлечения $R \ge 98$ %) As(III) достигается в диапазоне pH 1,0–6,0. В 0,5–1 М HCl степень извлечения снижается до 95 % (рис. 1, кривая 3), что может быть связано с частичным окислением As(III) до As (V). Таким образом, при использовании сорбентов ТФФС и МПС можно осуществить разделение и концентрирование As(V) и As(III).

Применение динамического концентрирования позволяет достигать количественного извлечения (степень извлечения ≥ 98 %) As(V) сорбентом ТФФС в диапазоне pH 3,5–7,0 из больших объемов растворов. Максимальный объем раствора As(V) с концентрацией 1 мкг/мл, из которого наблюдается его количественное извлечение, составляет 70 мл при pH = 5 (рис. 2, кривая *1*) при скорости потока раствора 1 мл/мин. С уменьшением исходной концентрации As(V) в растворе в 2 раза до 0,5 мкг/мл пропорционально увеличивается объем раствора, пропускаемого через колонку, и составляет 140 мл до точки проскока (рис. 2, кривая *2*). Динамическая сорбционная емкость сорбента ТФФС, рассчитанная до точки проскока, равна 9,3 мкмоль As(V) на 1 г, что соответствует 700 мкг As(V) на 1 г сорбента.

В динамическом режиме при исходной концентрации As(III) 1 мкг/мл его извлечение наблюдается во всем пропускаемом объеме раствора – 240 мл (рис. 2, кривая 3). Заметный выход мышьяка (5 %) наблюдается при прохождении 200 мл. Однако при дальнейшем увеличении объема степень его извлечения не изменяется. Сорбционная емкость сорбента МПС до точки проскока составляет ~ 30 мкмоль As(III) на 1 г сорбента.

Влияние сопутствующих ионов на сорбционное извлечение As(III) и As(V). На сорбционное концентрирование анионных форм As(V) будут оказывать влияние различные отрицательно заряженные ионы, присутствующие в природных водах и извлекающиеся положительно заряженной поверхностью кремнезема с четвертичными фосфониевыми основаниями. Исследова-



Рис. 2. Динамические выходные кривые As(V) (*l*,2) и As(III) (3): $m_{cop6ehta} = 0,1$ г, $C_{(As)} = 1$ мкг/мл (*l*,3), 0,5 мкг/мл (2), скорость потока 1 мл/мин, pH = 5

Fig. 2. Breakthrough curves for As(V) (*l*,2) and As(III) (3): $m_{adsorbent} = 0.1 \text{ r}$, $C_{(As)} = 1 \text{ µg mL}^{-1}$ (*l*, 3), 0,5 µg mL⁻¹ (*l*

- 483 -

ние влияния анионов – хлоридов, гидрокарбонатов, нитратов и сульфатов – проводили в динамическом режиме в бинарных растворах, содержащих 1 мкг/мл As(V) и 5–50 мг/л стороннего аниона при скорости потока раствора 1 мл/мин.

На извлечение As(V) сорбентом ТФФС не влияют однозарядные анионы с концентрацией 5 и 10 мг/л. Присутствие хлорид-иона с концентрацией 40 мг/л и сульфат-иона с концентрацией 5 мг/л снижает динамическую емкость сорбента по отношению к As(V) до точки проскока в три раза до 3 мкмоль/г.

На сорбционное извлечение As(III) сорбентом МПС могут оказывать влияние цветные и тяжелые металлы, образующие комплексные соединения с SH-группами сорбента. Поэтому для определения возможности реализации последовательного разделения и концентрирования As(III) и As(V) изучали селективность сорбции As(III) из 100 мл раствора с его концентрацией 1 и 0.1 мкг/мл сорбентом МПС при pH 2, при котором наблюдается максимальное отличие его степени извлечения As(III) от As(V), и при pH 5, при котором наблюдается количественное извлечение как As(III) сорбентом МПС, так и As(V) сорбентом ТФФС (рис. 1).

Мешающее влияние сторонних катионов считалось значительным, если степень извлечения As(III) изменялась более чем на ± 5 %. Количественному извлечению 1 мкг/мл As(III) при pH 2 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (1000), Zn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ (100), Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ (50). Катионы Cu²⁺ извлекаются в том же диапазоне pH, что и As(III), однако не снижают его степень извлечения из 100 мл раствора при концентрации 1 мкг/мл. При уменьшении концентрации As(III) в растворе до 0,1 мкг/мл селективность его извлечения увеличивается в присутствии Zn²⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ в 10 раз. Высокая селективность извлечения As(III) связана с тем, что при pH 2 данные элементы не извлекаются сорбентом МПС.

При pH 5 сорбент МПС проявляет меньшую селективность, поскольку при данном значении pH наблюдается извлечение Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Сорбционному извлечению As(III) из 100 мл раствора с его концентрацией 1 мкг/мл не мешают 10-кратные избытки данных катионов металлов. При уменьшении концентрации As(III) до 0.1 мкг/мл селективность извлечения As(III) сорбентом МПС увеличивается в 10 раз. Таким образом, при уменьшении концентрации As(III) в растворе увеличивается селективность его извлечения.

Высокая селективность извлечения As(III) при pH 5 позволяет осуществлять его выделение из природных вод сорбентом МПС на фоне сопутствующих ионов металлов и реализовать последовательное выделение и концентрирование As(V) сорбентом ТФФС и As(III) сорбентом МПС из водных растворов при одном значении pH = 5. Таким образом, предлагаемые сорбенты являются селективным для выделения As(III) и As(V) и могут быть применены для их концентрирования и определения в реальных объектах.

Десорбция As(III) и As(V). Десорбцию As(III) и As(V) изучали в динамическом режиме при скорости потока 1 мл/мин.

Поскольку извлечение As(V) сорбентом ТФФС происходит за счет анионообменного механизма и при pH 1 As(V) не извлекается, то в качестве десорбирующих были выбраны растворы минеральных кислот. Количественная десорбция ($R_{\text{десорб}} > 98$ %) мышьяка с поверхности ТФФС достигается 5 и 10 мл 1 М HNO₃ или HCl.

Особую сложность представляет десорбция As(III) с поверхности МПС, образующего прочные комплексы с меркаптогруппами. Выбор серосодержащих реагентов для десорбции

As(III) (табл. 2) основывался на том, что они также образуют прочные комплексы с As(III) и их концентрация в растворе значительно превышает концентрацию привитых меркаптопропильных групп. Степень десорбции As(III) с поверхности сорбента МПС с использованием различных реагентов и их концентрации приведена в табл. 3. Как видно по данным этой таблицы, максимальная степень десорбции As(III) (99 %) достигается при использовании 5 мл 5 %-ного раствора унитиола в 2 М HCl.

При использовании данных элюирующих растворов сорбционные свойства ТФФС и МПС по отношению к As(V) и As(III) соответственно не изменяются как минимум после пяти циклов сорбции-десорбции.

Достигаемый коэффициент концентрирования при сорбции 0,5 мкг/мл мышьяка из 100 мл раствора и объемом элюента 5 мл равен 20 для As(V) и As(III).

Методика разделения As(III) и As(V). На основании полученных результатов сорбционного концентрирования As(V) и As(III) с использованием сорбентов ТФФС и МПС предложен двух-колоночный вариант разделения [27].

Раствор, содержащий As(V) и As(III), объемом 100 мл при pH = 5 пропускают через две последовательно соединенные миниколонки со скоростью потока раствора 1 мл/мин. В первой колонке, содержащей 0,1 г сорбента ТФФС, происходит сорбционное извлечение As(V), во второй,

Реагент	Концентрация / Среда	R _{decop6} ,%	Реагент	Концентрация / Среда	R _{decop6} ,%
МП	1 %/ 2 M HCl	2	Унитиол	0.1 %/ H ₂ O	2
10111	5 %/ 2 M HCl	49		0.5 %/ H ₂ O	7
МЭС	1 %/ 2 M HCl	2		1 %/ H ₂ O	12
МБИ	1 %/ 2 M HCl	0		2.5 %/ H ₂ O	24
T	10 %/ H ₂ O	0		5 %/ H ₂ O	27
Тиомочевина	10 %/ 2 M HCl	1		0.5 %/ 2M HCl	58
	10 %/ H ₂ O	2		5 %/ 2M HCl	99

Таблица 3. Десорбция As(III) с поверхности МПС Table 3. Desorption of As(III) from MPS surface

Таблица 4. Результаты разделения и определения As(V) и As(III) в модельных растворах (n=3, P=0,95) Table 4. Results of separation and determination of As(V) and As(III) in model solutions (n=3, P=0,95)

Концентрация мышь	яка в растворе, мкг/л	Найдено мы	шьяка, мкг/л
As(V)	As(III)	As(V)	As(III)
10	20	10.6 ± 0.7	20.9 ± 1.1
20	80	20.8 ± 1.0	79.4 ± 2.7
80	80	81.3 ± 2.6	78.5 ± 2.6
20	10	20.7 ± 1.0	9.9 ± 0.7
80	10	80.2 ± 1.8	9.8 ± 0.7

содержащей 0,1 г сорбента МПС, – As(III). Десорбцию As(V) и As(III) осуществляют раздельным пропусканием через первую колонку 5 мл 1 М HNO₃, через вторую – 5 мл 5 %-ного унитиола в 2 М HCl. Содержание мышьяка в десорбирующих растворах определяют методом ИСП-АЭС.

Эффективность разделения и последующего определения форм мышьяка при их совместном присутствии подтверждена анализом модельных растворов, содержащих различные концентрации As(V) и As(III) (табл. 4).

Заключение

Предложена методика концентрирования и разделения As(III) и As(V) с использованием двух последовательно соединенных концентрирующих колонок, содержащих кремнезем, функционализированный трифенилфосфониевыми и меркаптопропильными группами соответственно. В первой колонке происходит селективное концентрирование As(V) за счет электростатического взаимодействия с положительно заряженными трифенилфосфониевыми группами, а во второй – As(III) за счет комплексообразования с меркаптопропильными группами. Коэффициенты концентрирования составляют 20 для As(V) и As(III).

Список литературы / References

1. Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry 2002*. Vol. 17(5), P. 517–568. doi:10.1016/S0883–2927(02)00018–5

2. Karagas, M. R., Stukel, T. A., Tosteson, T. D. Assessment of cancer risk and environmental levels of arsenic in new hampshire. *International Journal of Hygieneand Environmental Health 2002*. Vol. 205(1–2), P. 85–94. doi:10.1078/1438–4639–0013

3. Tamaki, S., Frankenberger Jr., W.T. Environmental biochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 1992*. Vol. 124, P. 79–110.

4. Qingxiang Zhou, Zhenwen Zheng, Junping Xiao, Huili Fan. Sensitive determination of As (III) and As (V) by magnetic solid phase extraction with Fe@polyethyleneimine in combination with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta 2016*. Vol. 156–157, P. 196–203. doi: 10.1016/j.talanta.2016.05.024.

5. Al Lawati, W. M., Rizoulis, A., Eiche, E., Boothman, C., Polya, D. A., Lloyd, J. R., Van Dongen, B.E. Characterisation of organic matter and microbial communities in contrasting arsenic-rich holocene and arsenic-poor pleistocene aquifers, red river delta, vietnam. *Applied Geochemistry* 2012. Vol. 27(1), P. 315–325. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.09.030

6. Kim, M., Nriagu, J., & Haack, S. Arsenic species and chemistry in groundwater of southeast michigan. *Environmental Pollution 2002*. Vol. 120(2), 379–390. doi:10.1016/S0269–7491(02)00114–8

7. Katarzyna Wrobel, Kazimierz Wrobel, Joseph A Caruso. Pretreatment procedures for characterization of arsenic and selenium species in complex samples utilizing coupled techniques with mass spectrometric detection. *Analytical and bioanalytical chemistry 2002*. Vol. 381(2), P. 317–331.doi: 10.1007/s00216–004–2959–5

8. Braeuer, S., Goessler, W. Arsenic species in mushrooms, with a focus on analytical methods for their determination – A critical review. *Analytica Chimica Acta 2019*. Vol. 1073, P. 1–21. doi:10.1016/j. aca.2019.04.004

9. Yu, X., Liu, C., Guo, Y., Deng, T. Speciation analysis of trace arsenic, mercury, selenium and antimony in environmental and biological samples based on hyphenated techniques. *Molecules 2019*, doi:10.3390/molecules24050926

10. Xu, F., Hu, J., Zhang, J., Hou, X., Jiang, X. Nanomaterials in speciation analysis of mercury, arsenic, selenium, and chromium by analytical atomic/molecular spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews 2018.* Vol. 53(2–4), P. 333–348. doi:10.1080/05704928.2017.1323310

11. Issa, N. B., Rajaković-Ognjanović, V. N., Marinković, A. D., Rajaković, L. V. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta 2011*. Vol. 706(1), P. 191–198. doi:10.1016/j.aca.2011.08.015

12. Tunçeli, A., Ocak, G., Acar, O., Türker, A.R. Development of a method for speciation of inorganic arsenic in waters using solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry 2015*. Vol. 95(14), P. 1395–1411. doi:10.1080/03067319.2015.1100728

13. Issa, N. B., Rajaković-Ognjanović, V. N., Jovanović, B. M., Rajaković, L. V. Determination of inorganic arsenic species in natural waters-benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta 2010*. Vol. 673(2), P. 185–193. doi:10.1016/j.aca.2010.05.027

14. Barakat, M. A., Ismat-Shah, S. Utilization of anion exchange resin Spectra/Gel for separation of arsenic from water. *Arabian Journal of Chemistry 2013*. Vol. 6(3), P. 307–311. doi:10.1016/j. arabjc.2010.10.011

15. Tuzen, M., Saygi, K. O., Karaman, I., Soylak, M. Selective speciation and determination of inorganic arsenic in water, food and biological samples. *Food and Chemical Toxicology 2010*. Vol. 48(1), P. 41–46. doi:10.1016/j.fct.2009.09.012

16. Ryu, S., Jeon, E., Yang, J., Baek, K. Adsorption of As(III) and As(V) in groundwater by Fe– Mn binary oxide-impregnated granular activated carbon (IMIGAC). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 2017.* Vol. 72, P. 62–69. doi:10.1016/j.jtice.2017.01.004

17. Wu, H., Wang, X., Liu, B., Liu, Y., Li, S., Lu, J., Yang, Z. Simultaneous speciation of inorganic arsenic and antimony in water samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry with on-line solid-phase extraction using single-walled carbon nanotubes micro-column. *Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy 2011*. Vol. 66(1), P. 74–80. doi:10.1016/j. sab.2010.12.002

18. Letsoalo, M. R., Godeto, T.W., Magadzu, T., Ambushe, A. A. Selective speciation of inorganic arsenic in water using nanocomposite based solid-phase extraction followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry detection, *Journal of Environmental Science and Health, Part A 2019.* Vol. 54(9), P. 924–932, doi: 10.1080/10934529.2019.1609321

19. Zhou, Q., Zheng, Z., Xiao, J., Fan, H. Sensitive determination of As (III) and As (V) by magnetic solid phase extraction with Fe@polyethyleneimine in combination with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta 2016*. Vol. 156–157, P. 196–203. doi:10.1016/j.talanta.2016.05.024

20. Santos, L. B., de Oliveira, D. M., de Souza, A. O., Lemos, V. A. A new method for the speciation of arsenic species in water, seafood and cigarette samples using an eggshell membrane. *Journal of the Iranian Chemical Society 2019*. Vol. 16(9), P. 1879–1889. doi:10.1007/s13738–019–01665–8

21. Xiong, C., He, M., Hu, B. On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and

determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Talanta 2008*. Vol. 76(4), P. 772–779. doi:10.1016/j.talanta.2008.04.031

22. Terada, K., Matsumoto, K., Inaba, T. Differential preconcentration of arsenic(III) and arsenic(V) with thionalide loaded on silica gel. *Analytica Chimica Acta 1984*. Vol. 158, P. 207–215. doi:10.1016/s0003-2670(00)84828-x

23. Boyac, E., Çağır, A., Shahwan, T., Eroğlu, A. E. Synthesis, characterization and application of a novel mercapto- and amine-bifunctionalized silica for speciation/sorption of inorganic arsenic prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Talanta 2011.* Vol. 85(3), P. 1517–1525. doi:10.1016/j.talanta.2011.06.021

24. Issa, N. B., Rajaković-Ognjanović, V. N., Jovanović, B. M., Rajaković, L. V. Determination of inorganic arsenic species in natural waters – Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta 2010.* Vol. 673(2), P. 185–193. doi:10.1016/j. aca.2010.05.027

25. Рунов В.К. Степанова Т.В., Пуховская В.М., Трофимчук А.К., Кузьмин Н.М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезема. *Журнал аналитической химии 1993*, Т. 48 (11), С. 43–49. [Runov V.K., Stepanova T.V., Pukhovskaia V.M., Trofimchuk A.K., Kuz'min N.M. Sorption of chloride complexes of platinum metals and gold by anion exchangers based on silica. *Journal of Analytical Chemistry 1993*, Vol. 48 (11), P. 43–49 (In Russ.)]

26. Трофимчук А.К., Жукова Л.Н., Тряшин А.С., Брускина И.М., Чернова Н.А. Синтез и кислотно основные свойства силикагелей с привитыми молекулами N-бензоил-N'пропилтиомочевины. Доклады АН УССР. Серия Б. Геол. химия и биол. науки 1989. 11, С. 51– 53. [Trofimchuk A.K., Zhukova L.N., Triashin A.S., Bruskina I.M., Chernova N.A. Synthesis and acid-base properties of silica gels with grafted N-benzoyl-N'-propylthiourea molecules. *Reports of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. Series B. Geol. chemistry and biol. Science 1989.* 11, P. 51–53. [In Russ.]]

27. Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Trofimchuk A.K. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination. *Journal of Hazardous Materials 2021*. Vol. 407 (5), 12438367. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124383

DOI: 10.17516/1998-2836-0240

УДК 543.544

Development of Comprehensive Analysis of Pyrolysis Products for Lignocellulose Raw Materials and Sludge Sediments by Chromatographic Methods

Mikhail V. Shashkov^{*a, b}, Yulia S. Sotnikova^{a, b}, Pavel A. Dolgushev^a and Maria V. Alekseeva^{a, b} ^aBoreskov Institute of Catalysis Novosibirsk, Russian Federation ^bNovosibirsk State University Novosibirsk, Russian Federation

Received 15.05.2021, received in revised form 28.07.2021, accepted 16.08.2021

Abstract. This paper presents a study of the pyrolysis products organic raw materials (bio-oil and sludge sediments of treatment facilities) by chromatographic methods. A feature of the work is to optimize the sample preparation procedure by fractionating the pyrolysis products. Using the method of gel permeation chromatography, molecular weight distribution of pyrolysis products was assessed. Determination of the water content in these objects (by Karl Fischer titration) was used to assess the possibility of their direct analysis by gas chromatography. A sample of sludge pyrolysis and several fractions obtained from a bio-oil sample were analyzed. By the method of two-dimensional gas chromatography, where a self-developed column based on an ionic liquid was used as the first measurement column, the pyrolysate of sludge sediments and the ether fraction of bio-oil were analyzed. The obtained chromatograms and quantitative results are presented.

Keywords: bio-oil, sludge, pyrolysis, gas chromatography, two-dimensional gas chromatography, gel permeation chromatography, ionic liquids.

Acknowledgements. The research was carried out with the financial support of the RFBR and the Government of the Novosibirsk region within the framework of the scientific project No. 20–43–543013.

Citation: Shashkov, M.V., Sotnikova, Yu. S., Dolgushev, P. A., Alekseeva, M. V. Development of comprehensive analysis of pyrolysis products for lignocellulose raw materials and sludge sediments by chromatographic method, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 489–501. DOI: 10.17516/1998-2836-0240

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

Corresponding author E-mail address: shashkov@catalysis.ru

Разработка комплексного анализа продуктов пиролиза лигноцеллюлозного сырья и иловых осадков хроматографическими методами

М.В. Шашков^{а, б}, Ю.С. Сотникова^{а, б}, П.А. Долгушев^а, М.В. Алексеева^{а, б} ^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Российская Федерация, Новосибирск ^бНовосибирский государственный университет Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. В данной работе представлено исследование продуктов пиролиза органического сырья (бионефти и иловых осадков коммунальных очистных сооружений) хроматографическими методами. Особенность работы заключается в оптимизации процедуры пробоподготовки путем фракционирования продуктов пиролиза. При использовании метода гель-проникающей хроматографии проведена оценка их молекулярно-массового распределения. Определение содержания воды в данных объектах (методом титрования по Карлу Фишеру) применялось для оценки возможности их прямого анализа методом газовой хроматографии. В соответствии с этим были проанализированы образец пиролизата иловых осадков и несколько фракций, полученных из образца бионефти. Методом двумерной газовой хроматографии, где в качестве колонки первого измерения использовали колонку собственной разработки на основе ионной жидкости, были проанализированы пиролизат иловых осадков и эфирная фракция бионефти. Представлены полученные хроматограммы и количественные результаты.

Ключевые слова: бионефть, иловые осадки, пиролиз, газовая хроматография, двумерная газовая хроматография, гель-проникающая хроматография, ионные жидкости.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20–43–543013.

Цитирование: Шашков, М. В. Разработка комплексного анализа продуктов пиролиза лигноцеллюлозного сырья и иловых осадков хроматографическими методами / М. В. Шашков, Ю. С. Сотникова, П. А. Долгушев, М. В. Алексеева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 489–501. DOI: 10.17516/1998-2836-0240

Введение

Несмотря на внушительные мировые запасы традиционного углеводородного сырья, известно, что они ограничены и стремительно истощаются [1]. По этой причине в настоящее время активно проводится поиск технологий получения топлива и ценных химических продуктов из альтернативных и возобновляемых ресурсов. Особенно востребовано при этом вовлечение многочисленных, зачастую сложных и непостоянных по составу растительных или смешанных отходов, что в свою очередь позволяет решать задачу их утилизации с попутным получением полезных продуктов. Среди наиболее многочисленных и сложных по составу видов отходов можно выделить лигноцеллюлозное сырье (отходы лесопромышленного комплекса, сельского хозяйства) [2], а также иловые осадки коммунальных очистных сооружений [3]. Одним из способов их утилизации является прямое сжигание, однако данный подход имеет ряд ограничений ввиду высокой влажности такого сырья, а также высокого содержания серы и азота, что требует дополнительной очистки дымовых газов перед окончательной эмиссией в атмосферу. Другой эффективный способ утилизации данных отходов – пиролиз с последующими стадиями каталитической переработки [4, 5]. В результате пиролиза получаются сложные смеси органических веществ, как правило, неизвестного или частично известного состава, пригодные для дальнейшего превращения (с использованием каталитических процессов) в ценные производные топливного или химического назначения. В настоящее время проводятся исследования, связанные с поиском наиболее эффективных путей каталитической переработки продуктов пиролиза такого типа сырья.

Для выбора подходящих условий проведения пиролиза, а также дальнейшей переработки пиролизных жидкостей необходимо как можно более точно знать их химический состав. При этом наиболее приемлемы для анализа многокомпонентных смесей хроматографические методы. Так, для анализа летучей части пиролизной жидкости наиболее пригодны методы газовой хроматографии (ГХ), поскольку они обеспечивают наилучшее разделение и возможность идентификации компонентов методом масс-спектрометрии. Вместе с тем, метод жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет получить информацию о нелетучих соединениях, подходит для анализа компонентов в сложной матрице (водной), а также для исследования молекулярно-массового распределения. В особенности стоит выделить двумерную газовую хроматографию ($\Gamma X^* \Gamma X$), которая дает возможность увеличить разделительную мощность системы в несколько раз за счет объединения разделительных возможностей двух колонок. Кроме того, она обеспечивает анализ микропримесей на фоне основных компонентов матрицы и позволяет провести групповой анализ по химическим классам для описания полного состава объекта [6]. Для полярных высококипящих смесей, включающих кислородсодержащие соединения, эффективное разделение достигается с применением ионных жидкостей (ИЖ) в качестве фазы в одной из колонок [7]. В рамках настоящей работы изложено применение такого подхода, основанного на использовании ИЖ-колонки собственной разработки.

В работе будут рассмотрены одни из наиболее сложных по составу объектов, но актуальных с точки зрения утилизации отходов лесного, сельского и коммунального хозяйства: бионефть (БН) – продукт пиролиза лигноцеллюлозного растительного сырья; продукт пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений.

Основная задача исследования состояла в разработке комплексного подхода к характеризации продуктов пиролиза органического сырья (бионефть и пиролизат иловых осадков) хроматографическими методами. Так, химический анализ данных объектов проведен с помощью метода гель-проникающей хроматографии, метода газовой хроматомасс-спектрометрии и метода двумерной газовой хроматографии с использованием хроматографической колонки на основе ионной жидкости.

- 491 -

Материалы и методы

Образцы пиролизата древесного сырья (бионефти) и пиролизата иловых осадков получены от компании ООО «ЭнергоЛесПром» (г. Казань, Россия).

Все растворители (дихлорметан, диэтиловый эфир, ацетон) производства «Союзхимпром» соответствовали квалификации о. с. ч. В качестве элюента для гель-проникающей хроматографии использовали тетрагидрофуран (ТГФ) производства PanReacAppliChem (Испания). Пиридин и бис(триметилсилил)трифторацетамид-N, О (БСТФА) производства AcrosOrganic (чистота более 99 %) использовались в качестве реагентов для процедуры дериватизации (силилирования) с целью повышения летучести ряда компонентов.

Пробоподготовка для анализа методом гель-проникающей хроматографии

Образцы бионефти и продукта пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений представляли собой вязкую неоднородную жидкость, непригодную для прямого ввода в жидкостный хроматограф. По этой причине образцы растворяли в тетрагидрофуране и центрифугировали при 12000 об/мин в течение 3 мин. Надосадочную жидкость переносили в виалу на 2 мл и устанавливали в автодозатор хроматографа.

Пробоподготовка образца бионефти для анализа методом газовой хроматографии

Процедура пробоподготовки бионефти включала растворение 0.5 г образца в 1 мл ацетона, полученный раствор добавляли по каплям в 5 мл деионизованной воды при интенсивном перемешивании. Наблюдалось расслоение на две фазы: водную (нижн.) и органическую (верхн.). Полученную суспензию центрифугировали при 12000 об/мин в течение 3 мин, водную фазу отделяли и переносили в виалу на 22 мл с закручивающейся крышкой. Затем водную фазу экстрагировали трижды диэтиловым эфиром (по 5 мл). Совокупный экстракт отдували током сухого азота до объема 1 мл. Водная фаза, оставшаяся после экстракции диэтиловым эфиром, отдувалась досуха в токе азота при нагревании до 60 °C. Далее к остатку добавляли 200 мкл пиридина и 200 мкл БСТФА с последующим нагреванием полученной смеси в течение 40 мин при 70 °C. Остаток от центрифугирования (вязкая смолообразная жидкость) сушили в токе сухого азота в течение 15 мин, затем подвергали экстракции 5 мл дихлорметана. Полученный экстракт отдували током сухого азота до 0.5 мл, а остаток растворяли в ТГФ.

В результате было получено четыре образца (фракции): эфирный экстракт, водная фаза после дериватизации БСТФА (углеводная фракция), дихлорметановый экстракт, остаток после экстракции дихлорметаном (растворенный в ТГФ).

Определение воды методом титрования по Карлу-Фишеру

Содержание влаги в бионефти и пиролизате иловых осадков (масс.%) определяли методом титрования по Карлу Фишеру с использованием автоматического титратора Metrohm 870 TitrinoPlus.

Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовое распределение продуктов пиролиза древесины (бионефть) и продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений изучали с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием системы Thermo Scientific DIONEX UltiMate 3000 с детектором заряженных аэрозолей. Пробу объемом 5 мкл вводили в колонку Tosoh Bioscience TSKgel G2000HHR (7.8 × 300 мм, размер частиц 5 µм). Температура колонки составляла 40 °C. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран при скорости потока 1.3 мл/мин. Калибровку для корреляции времени элюирования и молекулярной массы проводили с использованием стандартов полистирола с молекулярными массами в диапазоне 162– 7000 г/моль производства Agilent Technologies в аналогичных условиях.

Анализ образцов методом ГХ/МС

Для одномерных разделений методом ГХ/МС использовались следующие колонки: с неполярной фазой HP-5ms (Agilent) (30 м × 0.25 мм × 0.25µм) – для анализа углеводной фракции бионефти и образца пиролизата иловых осадков. Для эфирной фракции бионефти была использована колонка собственного производства на основе ИЖ bis2MPyC₉ (25 м × 0.25 мм × 0.2 µм) [8].

Условия разделения для образца углеводной фракции бионефти и образца пиролизата иловых осадков. Температурная программа термостата колонок включала выдержку при 70 °C (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °C/мин до конечной температуры 320 °C. Температура испарителя составляла 320 °C, скорость потока газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин.

Условия разделения для образца эфирной фракции бионефти. Температурная программа термостата колонок включала выдержку при 70 °С (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °С/мин до конечной температуры 280 °С. Температура испарителя 280 °С, скорость потока газа-носителя (гелий) – 0.9 мл/мин.

Условия работы масс-спектрометра включали: электронную ионизацию – 70 эВ, температуру источника ионизации – 230 °C, температуру переходной линии – 250 °C. Регистрация спектра в режиме сканирования в диапазоне 40–600 m/z.

Двумерная газовая хроматография

В качестве высокополярной первой колонки на основе дикатионной пиридиниевой ИЖ bis2MPyC₉ использовалась колонка собственного производства (25 м × 0.25 мм × 0.25 µм), приготовленная статическим методом высокого давления по методике, описанной в [8]. В качестве второй колонки взяли неполярную диметил-(5 %фенил)-полисилоксановую колонку HP-5ms (Agilent, 5 м × 0.25 мм × 0.15 µм).

Все измерения методом ГХ*ГХ были выполнены с использованием хроматографа Agilent 7890В и автосамплера G4513A. В ГХ*ГХ экспериментах был использован потоковый модулятор Agilent и программное обеспечение ZOEX (для визуализации двумерных образов).

Условия разделения для образца эфирной фракции бионефти. Температурная программа термостата колонок включала: нагрев при 70 °С (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °С/мин до конечной температуры 280 °С. Температура испарителя и детектора (ПИД) составляла 280 °С. Скорость потока газа-носителя соответствовала: для первой колонки (гелий) – 0.8 мл/мин, для второй колонки (водород) – 23 мл/мин. Период модуляции составлял 1.5 с.

Условия разделения для образца пиролизата иловых осадков. Температурная программа термостата колонок включала: 90 °C (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °C/мин

до конечной температуры 280 °C. Температура испарителя и детектора (ПИД) равнялась 290 °C. Скорость потока газа-носителя соответствовала: для первой колонки (гелий) – 0.8 мл/мин, для второй колонки (водород) – 26 мл/мин. Период модуляции составлял 1.5 с.

Для идентификации некоторых компонентов проводили ГХ*ГХ-анализ смесей, содержащих модельные вещества: нафталин, фенол, метил- и диметил-фенолы. В остальных случаях проводили сравнительный ГХ/МС-анализ исследуемых смесей на приборе Agilent 7000В на колонке с жидкой фазой bis2MPyC₉ (25 м × 0.25 мм × 0.25 µм) в условиях, аналогичных для первой колонки в ГХ*ГХ. Расчет относительного содержания групп компонентов проводили методом простой нормировки.

Обсуждение результатов

Анализ методом гель-проникающей хроматографии

Перед анализом подготовленных проб проводилась калибровка по временам удерживания с использованием растворов стандартов полистиролов с различными молекулярными массами. Анализируемые смеси вводили в колонку с помощью автоматического дозатора. С использованием детектора заряженных аэрозолей были получены хроматограммы, приведенные на рис. 1. Из представленных хроматограмм видно, что анализируемые образцы содержат органические вещества в широком диапазоне масс – 160–1500 г/моль. При этом преобладают компоненты, молекулярные массы которых лежат в интервале 300–600 г/моль. В большей степени интерес представляет фракция с молекулярными массами менее 300 г/моль, доступная для анализа методом ГХ. В свою очередь, эта фракция может применяться для получения компонентов моторных топлив или ценных химических продуктов. В случае компонентов с большими молекулярными массами актуально привлечение каталитических технологий для получения более легких производных за счет крекинга высокомолекулярных предшественников. Согласно представляенным данным, легкие компоненты (< 300 г/моль) не являются основными в рассма-



Рис. 1. Хроматограммы анализируемых объектов: а – пиролизата иловых осадков; δ – бионефти. Колонка Tosoh Bioscience TSK gelG2000HHR (7.8 × 300 мм, размер частиц 5 м). Элюент – тетрагидрофуран. Скорость потока 1.3 мл/мин

Fig. 1. Chromatograms of the analyzed samples: a – sewage sludge pyrolysis liquid; b – bio-oil. Column Tosoh Bioscience TSK gelG2000HHR (7.8 × 300 mm, particle size 5 m). Tetrahydrofuran was used as an eluent. Flow rate – 1.3 ml/min

триваемых продуктах пиролиза. Однако на хроматограмме бионефти (рис. 16) в данном диапазоне наблюдается высокоинтенсивный пик, который, вероятно, относится к левоглюкозану согласно данным ГХ-анализа (см. ниже).

Пробоподготовка

Предварительно в образцах анализируемых смесей определялось содержание воды, что позволяло оценить пригодность для анализа методом ГХ. Титрование по методу Карла Фишера показало содержание воды 38 и 9.2 % в бионефти и пиролизате иловых осадков соответственно. Так как большое количество воды вводить в ГХ-колонку недопустимо, возникает необходимость пробоподготовки в случае бионефти. Кроме того, как известно, бионефть содержит большое количество углеводов – продуктов термодеструкции целлюлозы и гемицеллюлозы [9], что влечет за собой необходимость проведения дериватизации для возможности их анализа методом ГХ. В случае пиролизата иловых осадков соответствующие процедуры пробоподготовки не применялись из-за невысокого содержания воды и углеводов [4].

Среди известных методов пробоподготовки [10,11] был выбран метод, основанный на разделении пробы на органическую и водную части, экстракцию из водной части компонентов диэтиловым эфиром, анализ водной часть с дериватизацией. В работе методика пробоподготовки была усовершенствована – предложен способ эффективной экстракции водой, основанный на медленном добавлении по каплям раствора БН в ацетоне в подогреваемую воду. Кроме того, были разработаны подходы к эффективному выделению фракций, в частности определено необходимое количество экстрагентов и кратность экстракции (3-кратное). Все стадии контролировались путем анализа полученных фракций методом ГХ/МС.

Анализ образца бионефти методом ГХ/МС

Для выбора оптимальной системы и условий разделения компонентов образцы каждой из фракций на первом этапе анализировали методом ГХ/МС на неполярной колонке HP-5ms. Полученные первичные данные и оценку состава по масс-спектрам использовали для дальнейшей оптимизации хроматографических условий.

На хроматограммах остатка и дихлорметановой фракции не было выявлено каких-либо компонентов при анализе до 320 °C. Вероятно, причина заключается в том, что в эти фракции попадают лишь высокомолекулярные фрагменты лигнина и смолы, которые не анализируются методом ГХ. Для подтверждения остаток был проанализирован методом гель-проникающей хроматографии. Проведенное исследование показало, что он содержит 85 % компонентов с молекулярными массами более 300 г/моль, то есть практически полностью состоит из нелетучих компонентов, не анализируемых методом ГХ.

Анализ «углеводной фракции» проводили на неполярной колонке HP-5ms, которая ранее успешно применялась для дериватизированных образцов биологического происхождения [12]. Полученные хроматограммы содержат более 50 пиков, результаты которых не приведены из-за ограниченного объема материала статьи. В данной фракции, главным образом, присутствуют углеводы, водорастворимые кислоты (дикислоты, гидроксикислоты). При этом основным компонентом является левоглюкозан (около 45 %), образующийся в результате пиролиза целлюлозы, что соответствует литературным данным [11].

- 495 -

Анализ «эфирной фракции» показал, что она наиболее представительна и разнообразна по классам веществ, включая кислоты, фенольные соединения нескольких типов, карбонильные соединения и производные фуранов. Основным соединением в данной фракции является уксусная кислота (более 70 %). Данная фракция представляет наибольший интерес с точки зрения дальнейшей переработки, поскольку в ней присутствуют ароматические соединения, имеющие высокий потенциал для получения ценных химических веществ. Кроме того, процесс каталитической гидрообработки данной фракции способствует образованию углеводородов (как насыщенных, так и ненасыщенных), которые представляют ценность с точки зрения топливного применения. В связи с этим более детальная характеризация данной фракции бионефти весьма актуальна. В результате ее дальнейший анализ проводился методом двумерной газовой хроматографии.

Анализ бионефти методом двумерной газовой хроматографии

Несмотря на преимущества метода ГХ*ГХ по сравнению с ГХ в одномерном режиме, одной из проблем, ограничивающих область применения данного метода к анализу сложных высококипящих смесей, является невысокая максимально допустимая температура анализа. Связано это с тем, что современные полярные и высокополярные неподвижные жидкие фазы (НЖФ), применяемые во второй колонке, имеют ограниченную термостабильность и не могут эксплуатироваться при температурах выше 260 °C [13]. Для частичного решения данной проблемы используются фазы средней полярности, характеризующиеся большей термостабильностью. Однако они пригодны лишь для ограниченного круга задач, в основном для смесей углеводородов, так как зачастую не позволяют достигнуть требуемой селективности разделения [14].

Недавно было обнаружено, что на роль таких НЖФ подходят ионные жидкости (ИЖ). Среди множества их классов наиболее подходящими в качестве НЖФ оказались ИЖ с имидазолевыми, пиридиниевыми, фосфониевыми катионами и анионом (Ntf2) (бистрифторметилсульфонилимидат) [15–17]. НЖФ на основе данных ИЖ являются термостабильными до 300 °C, в то же время их хроматографическая полярность превосходит все традиционные полярные фазы [18].

В связи с этим в качестве первой колонки для анализа образцов бионефти была выбрана колонка bis2MPyC₉ на основе пиридиниевой дикатионной ИЖ, которая ранее показала высокую селективность и термостабильность при использовании в двумерной хроматографии [19]. В качестве второй колонки выступала слабополярная колонка HP-5ms. В ходе оптимизации условий разделения методом ГХ*ГХ варьировали скорости потока через каждую из колонок, температурную программу термостата, объем вводимой пробы, время модуляции. В результате в подобранных условиях (см. экспериментальную часть) была получена картина разделения, представленная на рис. 2.

Идентификация основных компонентов осуществлялась путем сопоставления порядка выхода основных пиков на первой колонке в ГХ*ГХ и в ГХ/МС разделении, полученном на колонке с ИЖ в условиях, аналогичных первой колонке в ГХ*ГХ. На основании использования этих данных удалось провести разграничение зон, относящихся к различным классам соединений. Среди них были выделены карбоновые кислоты, алифатические соединения (включая карбонильные соединения, спирты и производные фуранов), а также множество классов фенольных соединений (производные гваякола, сирингола, фенолы, дифенолы). Стоит отметить, что си-



Рис. 2. Образ разделения методом ГХ*ГХ для эфирной фракции бионефти. Первая колонка bis2MPyC9 (25 м \times 0.25 мм \times 0.2 µм), вторая колонка HP-5ms (5 m \times 0.25 mm \times 0.25 µm), программирование температуры: 70 °C (3 мин), далее 8 °C/мин до 280 °C

Fig. 2. GC*GC separation for the bio-oil ethereal fraction. The first column is bis2MPyC9 (25 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m), the second column is HP-5ms (5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), temperature programming: 70 °C (3 min), then 8 °C/min up to 280 °C

ринголы и гваяколы также относятся к фенолам, вместе с тем, содержат метокси-группы. При этом минимальная разница в селективности, которую обеспечивает наличие метокси-групп, дает возможность эффективного разделения сиринголов и гваяколов, с появлением сигналов в разных хроматографических зонах. Это подтверждает широкие возможности метода ГХ*ГХ и колонок с ИЖ для анализа такого рода сложных смесей. Количественная оценка классов соединений показывает, что преимущественный вклад в эту фракцию вносят кислоты (85 %), в основном уксусная кислота. На фенольные соединения в общей сложности приходится 12 %, остальную часть составляют фурановые и карбонильные соединения.

Таким образом, всесторонняя характеризация бионефти методами газовой хроматографии позволяет установить, что в основном она состоит из кислородсодержащих соединений. Основная доля приходится на углеводы и карбоновые кислоты, имеющие целлюлозную природу, а также фенольные соединения различных классов, представляющие собой продукты термической деструкции лигнина. Стоит отметить, что задача оценки состава более тяжелой части бионефти в данной работе не ставилась. Тем не менее можно предположить, что она состоит из более крупных фрагментов лигнина (многоядерные фенолы) и целлюлозы (олигосахариды).

Анализ пиролизата иловых осадков

Анализ методом ГХ/МС

Как описано выше, в случае пиролизата иловых осадков аналогичные процедуры пробоподготовки (фракционирования) не применялись из-за невысокого содержания воды. Для предварительной оценки состава летучей части соответствующий пиролизат был проанализирован методом ГХ/МС на колонке HP-5ms. Анализ показал наличие алифатических и ароматических углеводородов, фенолов, а также тяжелых карбоновых кислот. При этом, как и в случае бионефти, с учетом отмеченного большого массива неразделенных пиков различных классов соединений был дополнительно проведен анализ методом двумерной газовой хроматографии.

Анализ методом ГХ*ГХ

Использование двумерной газовой хроматографии для анализа пиролизата иловых осадков призвано улучшить разделение различных полярных и условно менее полярных классов соединений в его составе. По этой причине для анализа также использовалась схема с первой колонкой на основе ИЖ bis2MPyC₉, вместе с тем соответствующая комбинация колонок продемонстрировала высокую эффективность разделения кислот и дифенолов в случае бионефти.

Для разделения были подобраны условия, несколько отличавшиеся от БН ввиду разницы составов данных объектов. Конечная температура была увеличена, чтобы добиться элюирования жирных карбоновых кислот с высокой молекулярной массой. В результате была получена картина разделения, представленная на рис. 3. На рисунке можно видеть, что удачный подбор колонки и условий хроматографирования позволяет выделить несколько различных классов соединений. Вместе с тем, обнаружены существенные отличия от картины разделения для бионефти, для которой основные группы компонентов представлены фенольными соединениями и кислотами. Значительным отличием является то, что в пиролизате иловых осадков преобладают свободные жирные кислоты, в то время как в бионефти присутствуют легкие



Рис. 3. Образ разделения методом ГХ*ГХ для образца пиролизата иловых осадков. Первая колонка bis2MpyC9 (25 м \times 0.25 мм \times 0.2 µм), вторая колонка HP-5ms (5 m \times 0.25 mm \times 0.25 µm), программирование температуры: 90 °C (3 мин), далее 8 °C/мин до 280 °C

Fig. 3. GC*GC separation for a sludge pyrolysate sample. The first column is bis2MpyC9 (25 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m), the second column is HP-5ms (5 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), temperature programming: 90 °C (3 min), then 8 °C/min up to 280 °C

карбоновые кислоты, в основном уксусная кислота. Кроме того, отмечаются фенольные соединения тех же классов, что и в бионефти, а также присутствуют углеводороды (алканы), которые не обнаруживались в древесном пиролизате. Вероятным источником жирных кислот в составе пиролизата иловых осадков выступают липиды, которые содержатся в больших количествах в исходном сырье [20]. Если говорить о количественной оценке по классам соединений, то свободные кислоты составляют 38 % смеси, фенольные соединения разных классов – 36 %, углеводороды – 26 %. Так, благодаря использованию ИЖ в качестве первой колонки, удается получить удовлетворительные формы пиков тяжелых свободных жирных кислот и дифенолов. На традиционных колонках такие вещества имеют неудовлетворительную форму пика или вовсе не элюируются [21].

Таким образом, на основании представленных данных было установлено, что пиролизат иловых осадков в основном состоит из свободных высококипящих жирных кислот и алканов, которые, вероятно, являются продуктами распада триглицеридов в процессе пиролиза. Также присутствуют фенольные соединения тех же классов, что и в бионефти.

Заключение

Новые направления, связанные с каталитическими технологиями переработки возобновляемых ресурсов, неизбежно ставят новые задачи развития методов химического анализа. В настоящей работе показано, что комплексное применение хроматографических методов для анализа сложных объектов, таких как пиролизаты лигноцеллюлозного сырья и иловых осадков коммунальных очистных сооружений, позволяет получить много ценной информации о составе таких смесей. Так, в данной работе метод гель-проникающей хроматографии позволил получить информацию о вкладе тяжелых и легких фракций в состав таких объектов. При последующем использовании данного метода для продуктов каталитический переработки можно, к примеру, оценить эффективность крекинга компонентов с высокой молекулярной массой в целевые производные. Метод хроматомасс-спектрометрии дал возможность провести идентификацию основных компонентов данных смесей и упростить дальнейшую интерпретацию результатов ГХ*ГХ. Метод ГХ*ГХ с использованием высокополярных колонок на основе ИЖ представляет собой комплексный метод, позволяющий эффективно разделять множество компонентов смеси и проводить оценку их распределения в соответствии с химическими классами. Вместе с тем, при использовании данных подходов к анализу продуктов каталитической переработки можно проводить оценку эффективности выбранного катализатора и условий превращения, а также исследовать маршруты превращения соответствующих компонентов пиролизных жидкостей. Таким образом, полученные в работе данные представляют значительную практическую ценность для увеличения эффективности и снижения трудозатрат при проведении исследований в направлении каталитической переработки данных смесей.

Список литературы / References

1. RENEWABLES2019 GLOBAL STATUS REPORT [Electronic resource]. 2019. https://www. ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf

2. Oasmaa A., Lehto J., Solantausta Y., Kallio S. Historical review on VTT fast pyrolysis Bio-oil production and upgrading. *Energy and Fuels 2021*. Vol. 35, P. 5683–5695.

3. Xie Q., Peng P., Liu S., Min M., Cheng Y., Wan Y., Li Y., Lin X., Liu Y., Chen P., Ruan R. Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production. *Bioresource Technology 2014*. Vol. 172, P. 162–168.

4. Zhang L., Sosa A.C., Walters K.B. Impacts of thermal processing on the physical and chemical properties of pyrolysis oil produced by a modified fluid catalytic cracking pyrolysis process. *Energy and Fuels 2016.* Vol. 30, P. 7367–7378.

5. Mortensena P.M., Grunwaldt J.-D., Jensena P. A., Knudsenc K. G., Jensen A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General 2011*. Vol. 407, P. 1–19.

 Dalluge J., Beens J., Brinkman U. A.T. Orthogonality and quality of GC×GC separations for complex samples with ionic liquid stationary phases in first dimension. *Chromatographia 2019*. Vol. 82, P. 615–624.

7. Ragonese C., Sciarrone D., Tranchida P.Q., Dugo P., Mondello L. Use of ionic liquids as stationary phases in hyphenated gas chromatography techniques. *Journal of Chromatography A 2012*. Vol. 1255, P. 130–144.

8. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Zaikin P.A. Selectivity of stationary phases based on pyridinium ionic liquids for capillary gas chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2014. Vol. 88(4), P. 717–721.

9. Han Y., Pires A. P.P., Garcia-Perez M. Co-hydrotreatment of the Bio-oil lignin-rich fraction and vegetable oil. *Energy and Fuels 2020*. Vol. 34, P. 516–529.

10. Garcia-perez M. Chaala A., Pakdel H., Kretschmer D., Roy C. Characterization of bio-oils in chemical families National Bureau of Standards. *Biomass and Bioenergy 2007*. Vol. 31, P. 222–242.

 Sipila K., Kuoppala E., Fagernäs L., Oasmaa A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy 1998*. Vol. 14(2), P. 103–113.

12. Matthew T., Zhou W., Rupprecht J., Lim L., Thomas-Hall S.R., Doebbe A., Kruse O., Hankamer B., Marx U.C., Smith S.M., Schenk P.M. The metabolome of Chlamydomonas reinhardtii following induction of anaerobic H₂ production by sulfur depletion. *Journal of Biological Chemistry* 2009. Vol. 284(35), P. 23415–23425.

13. GC consumables SGE catalog. 2020.

14. Striebich R.C., Shafer L. M., Adams R. K., West Z. J., DeWitt M.J., Zabarnick S. Hydrocarbon group-type analysis of petroleum-derived and Synthetic fuels using two-dimensional gas chromatography. *Energy and Fuels 2014*. Vol. 28(9), P. 5696–5706.

15. Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D. W. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. *Journal of the American Chemical Society 2002*. Vol. 124(47), P. 14247–14254.

16. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N. Properties of columns with several pyridinium and imidazolium ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A 2013*. Vol.1309, P. 56–63.

17. Armstrong D.W., Breitbach Z.S. Characterization of phosphonium ionic liquids through a linear solvation energy relationship and their use as GLC stationary phases. *Analytical and Bioanalytical Chemistry 2008*. Vol. 390(6), P. 1605–1617.

18. Supelco; Sigma-Aldrich. Supelco Ionic Liquid GC Columns: Introduction to the Technology. Supelco Ion. Liq. GC Columns. 2014. P. 42.

19. Shashkov M. V., Sidelnikov V.N. Thermostable columns based on ionic liquids for the analysis of hydrocarbon mixtures by two-dimensional chromatography. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface 2015*. Vol. 51(6). P. 1080–1086.

20. Boocock D.G.B., Konar S.K., Leung A., Ly L.D. Comparison of the lipid content and biodiesel production from municipal sludge using three extraction methods. *Energy and Fuels 2014*. Vol. 28, P. 5277–5283.

21. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Bratchikova A.A. New stationary ionic liquid phases with quinolinium cations for capillary gas chromatography. *Analytical Letters 2020*. Vol. 53(1), P. 84–101.

 $\sim \sim \sim$

DOI: 10.17516/1998-2836-0258

УДК 621.039.75+666.266.62+662.613.136

Sorption Properties of ZrO₂-Analcime Composites in Relation to Cs(I) and Sr(II)

Ekaterina A. Kutikhina* and Tatiana A. Vereshchagina

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Scientific Center SB RAS» Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 20.05.2021, received in revised form 18.07.2021, accepted 12.09.2021

Abstract. Composite zeolite sorbents based on analcime with inclusions of hydrated zirconium dioxide (ZrO₂-analcime) have been obtained by hydrothermal treatment of coal fly ash cenospheres with a high glass phase content in the presence of a zirconium compound and an alkaline activating agent at 150 °C and different stirring modes of the reaction mixture. The synthesis products were characterized by XRD, SEM-EDS, STA and low-temperature nitrogen adsorption; their sorption properties with respect to Cs⁺ and Sr²⁺ were studied in the pH range of 2–10. It was found that the ZrO₂-analcime compositions surpass unmodified analcime by 2–5 times in terms of sorption of Cs⁺ and Sr²⁺ and by two orders of magnitude in terms of the distribution coefficient value (K_D ~10⁶ ml/g). The process of high-temperature solid-phase transformation of Cs⁺/Sr²⁺-exchanged forms of the compositions was studied, which simulates the process of conversion of water-soluble forms of Cs-137 and Sr-90 radionuclides into a mineral-like form. It was shown that at 1000 °C the ZrO₂-analcime compositions with sorbed Cs⁺ and Sr²⁺ undergo the phase transformation resulting in polyphase systems of similar composition based on nepheline, tetragonal ZrO₂, and glass phase.

Keywords: hydrothermal synthesis, cenospheres, analcime, ZrO₂, sorbents, radioactive waste.

Acknowledgements. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS (project No. 0287–2021–0013) using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use FRC KSC SB RAS for performing SEM-EDS analysis and the Siberian Federal University for conducting STA.

The authors are grateful to the ICCT SB RAS staff including V.V. Yumashev for measuring the specific surface area, S.N. Vereshchagin for conducting STA and decoding DSC / TG data, G.N. Bondarenko for

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: kutikhina@icct.ru

implementation of XRD, E. V. Mazurova for conducting SEM-EDX, O. A. Levitskaya and V. R. Kuzik for performing ICP-MS and AAS analyses.

Citation: Kutikhina, E.A., Vereshchagina, T.A. Sorption properties of ZrO₂-analcime composites in relation to Cs(I) and Sr(II), J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 502–514. DOI: 10.17516/1998-2836-0258

Сорбционные свойства композиций ZrO₂-анальцим в отношении Cs(I) и Sr(II)

Е.А. Кутихина, Т.А. Верещагина Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Получены композитные цеолитные сорбенты на основе анальцима с включениями гидратированного диоксида циркония (ZrO₂-анальцим) путем гидротермальной обработки ценосфер летучих энергетических зол с высоким содержанием стеклофазы в присутствии соединения циркония и щелочного активирующего агента при 150 °C и различном режиме перемешивания реакционной смеси. Продукты синтеза охарактеризованы методами РФА, РЭМ-ЭДС, СТА и низкотемпературной адсорбции азота, изучены их сорбционные свойства в отношении Cs⁺ и Sr²⁺ в интервале pH = 2–10. Установлено, что композиции ZrO₂-анальцим превосходят немодифицированный анальцим в 2–5 раз по величине сорбции Cs⁺ и Sr²⁺ и на два порядка по величине коэффициента распределения (K_D ~10⁶ мл/г). Изучен процесс высокотемпературного твердофазного превращения Cs⁺/Sr²⁺-обменных форм композиций, моделирующий процесс перевода водорастворимых форм радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в минералоподобную форму. Показано, что при 1000 °C композиции ZrO₂-анальцим полифазной системы близкого состава на основе фаз нефелина, тетрагонального ZrO₂ и стеклофазы.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, ценосферы, анальцим, ZrO₂, сорбенты, радиоактивные отходы.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект № 0287–2021–0013) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН для проведения РЭМ-ЭДС и Сибирского федерального университета для проведения СТА.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН В. В. Юмашеву за измерение удельной площади поверхности, С. Н. Верещагину за проведение СТА и расшифровку ДСК/
ΤΓ данных, Г. Н. Бондаренко за выполнение РФА, Е. В. Мазуровой за проведение РЭМ-ЭДС, О. А. Левицкой и В. Р. Кузик за выполнение анализа ИСП-МС и ААС.

Цитирование: Кутихина, Е.А. Сорбционные свойства композиций ZrO2-анальцим в отношении Cs(I) и Sr(II) / Е.А. Кутихина, Т.А. Верещагина // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 502–514. DOI: 10.17516/1998-2836-0258

Введение

Разработка эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (РАО) актуальна в связи с важностью решения радиоэкологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде в результате деятельности радиохимических и атомных предприятий. Среди радиоактивных компонентов РАО особую озабоченность вызывают тепловыделяющие продукты деления ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr ($T_{1/2} \sim 30$ лет) [1, 2]. В контексте окончательного захоронения радиоактивных отходов термически обработанные неорганические ионообменники с сорбированными радионуклидами могут функционировать как первичный барьер в системе многобарьерного захоронения отвержденных РАО в геологической среде [3, 4]. В качестве химически, термически и радиационно устойчивых матриц изоляции ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr рассматриваются каркасные алюмосиликаты, подобные по составу и структуре полевым шпатам и фельдшпатоидам.

С точки зрения минимизации объемов радиоактивных отходов и уменьшения числа используемых стадий очистки сорбционные технологии, которые одновременно извлекают два или более радионуклидов, представляют наибольший интерес по сравнению с технологиями, которые позволяют выделять только один элемент. Совместное выделение различных радионуклидов приводит к формированию единственного продукта, в котором сорбированные катионы могут размещаться в одной фазе [5, 6] или распределяться между несколькими фазами [7].

Ранее была продемонстрирована возможность гидротермального синтеза композитного материала на основе анальцима с внедренным в объем цеолита гидратированным диоксидом циркония (ZrO₂-анальцим) с использованием ценосфер летучих энергетических зол в качестве источника Si и Al и соединения циркония [8]. Варьирование условий синтеза позволило получить частицы композиции с узким распределением кристаллов по размеру с максимумами около 6 мкм [9] и 40 мкм [8].

Термическая обработка ZrO₂-содержащего анальцима при 1000 °C привела к получению порошкообразного композитного материала диоксид циркония / нефелин / стекло [8], имеющего потенциал в качестве предшественника химически, механически и радиационно устойчивых отвержденных форм ядерных отходов, в которых сорбированные актиноиды могут включаться в фазу на основе диоксида циркония, а радионуклиды ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr – в фазы, сформированные на основе алюмосиликатного стекла [10, 11].

Оценка сорбционных свойств крупных (~40 мкм) частиц ZrO₂-содержащего анальцима по отношению к Nd³⁺, являющегося имитатором актиноидов (III), показала, что материал сорбирует катионы Nd³⁺ из разбавленных растворов с коэффициентом распределения (K_D) около 10⁵ мл/г и эффективностью сорбционного извлечения до 99,6 % [9]. Параметры сорбции катионов Nd³⁺, полученные для ZrO₂-содержащего анальцима, сопоставимы с параметрами, опреде-

ленными для чистого анальцима. Этот факт свидетельствует о том, что в основном за сорбцию Nd^{3+} на композите ZrO_2 -анальцим отвечает анальцим, а не диоксид циркония. Что касается цирконийсодержащего компонента, то диоксид циркония в гидратированной форме выступает эффективным ионообменником по отношению как к катионам, включая цезий и стронций, так и анионам [12–15]. Таким образом, ожидается, что композиция ZrO_2 -анальцим будет проявлять сорбционные свойства также в отношении катионов Cs^+ и Sr^{2+} .

Настоящая работа посвящена исследованию сорбции Cs⁺ и Sr²⁺ на частицах ZrO₂содержащего анальцима размером ~6 мкм, полученных при разных режимах гидротермальной обработки. В качестве нерадиоактивных имитаторов использовались водные растворы нитратов стабильных изотопов цезия и стронция с различной кислотностью (pH = 2–10) и содержанием Cs⁺/Sr²⁺, характерным для составов реальных радиоактивных отходов.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. Все химические реактивы, которые применяли в данной работе, были марки ч. д. а.

В работе использовали фракцию алюмосиликатных ценосфер с содержанием стеклофазы 95 мас.% ((SiO₂-Al₂O₃) _{стекло}), состав которой приведен в табл. 1. На рис. 1 представлены микрофотографии глобул ценосфер данной исходной фракции.

Синтез композитного материала ZrO₂-анальцим

Синтез проводили в автоклаве «BELUGA» (Premex AG, Швейцария) в процессе гидротермальной обработки ценосфер HM-T-1A –0,18+0,08 мм при 150 °C и аутогенном давлении согласно методике [9]. Скорость перемешивания составляла 30 (переменный режим), 50 и 200 (постоянный режим) об/мин. Все продукты рассеивали на ситах (Виброгрохот ПЭ-6800, Россия) с размером ячеек 0,036 мм.

Для удаления свободного диоксида циркония фракцию < 0,036 мм обрабатывали ультразвуковым источником (Cole-Parmer Instruments CPX-750, США) в течение 30 мин с последующей декантацией и сушкой осадка при 80 °С в течение 3 ч.



Рис. 1. РЭМ-снимки исходных ценосфер фракции HMT1A –0.18+0.08 мм Fig. 1. SEM images of initial cenospheres of fraction HMT1A –0.18 + 0.08 mm — 505 —

Table 1. Macrocomponent and pha	se comp	osition	(wt.%) c	of initial	cenosp	heres				
			Макр	оэлемен состав	ітный		Ċ	Фазовы	й соста	В
Образец	r, г/ см ³	D _{ср} ., мкм	SiO_2	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	(SiO ₂ /Al ₂ O ₃) ctekjio	кварц	типпум	кальцит	стеклофаза
НМ-Т-1А -0,18+0,08 мм	0,38	80	67,6	21,0	3,2	3,1	3,4	0,8	0,5	95,4

Таблица 1. Макрокомпонентный и фазовый составы (мас.%) исходных ценосфер Table 1. Macrocomponent and phase composition (wt %) of initial cenospheres

Методика экспериментов по сорбции

Сорбцию катионов Cs⁺ и Sr²⁺ проводили в равновесных условиях при комнатной температуре путем контактирования сорбента с раствором CsNO₃ и Sr(NO₃)₂ заданной концентрации в интервале от 0,5 до 50 мг/л, а для образца Zr-ANA-200 в щелочной среде в интервале от 5 до 500 мг/л. Навески образцов сорбентов (0,0500 \pm 0,0005 г) помещали в пластиковые контейнеры и заливали 40 мл водного раствора, содержащего заданные концентрации катионов стронция или цезия. Растворы периодически взмучивали и выдерживали при комнатной температуре 24 ч.

Равновесные фазы разделяли фильтрованием, фильтрат и исходный раствор анализировали на содержание катионов металлов.

Равновесную сорбционную емкость (A_p, мг/г) рассчитывали по разности концентраций в исходном и равновесном растворах (1):

$$A_{p} = \frac{(C_{0} - C_{p}) \cdot V}{m},\tag{1}$$

где C₀ – исходная концентрация Meⁿ⁺ в растворе, мг/л; C_P – равновесная концентрация Meⁿ⁺ в растворе, мг/л; V – объем исходного раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

По экспериментальным данным были построены изотермы сорбции на основе модели Ленгмюра (2) [16]:

$$A_{p} = a_{m} \frac{b \cdot C_{p}}{1 + b \cdot C_{p}},$$
(2)

где а_т – емкость сорбента при насыщении, мг/г; b – константа уравнения Ленгмюра, л/мг; C_P – равновесная концентрация Meⁿ⁺ в растворе, мг/л.

На основании полученных данных рассчитывали такие параметры сорбции, как коэффициент распределения (К_D, мл/г) для линейной части изотермы при C_p< 1 мг/л и эффективность сорбции (Е,%) с использованием уравнений (3) и (4) соответственно:

$$K_{\rm D} = \frac{C_0 - C_{\rm p}}{C_{\rm p}} \cdot \frac{v}{m},\tag{3}$$

$$E = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%.$$
 (4)

- 506 -

Все экспериментальные точки получены в двух параллелях, приведенные данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6,0 %.

Методы исследования. Химический состав узких фракций микросфер определяли согласно ГОСТ № 5382–2019 [17].

РФА-спектры записывали на дифрактометре ДРОН-3 (Россия).

Электронно-микроскопические исследования образцов и определение элементного состава их поверхностей осуществляли с помощью настольного растрового электронного микроскопа (РЭМ) ТМ-3000, ТМ-4000 и S-5500 (Hitachi, Япония), оборудованного системой микроанализа Bruker, включающей энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (ЭДС, EDX) с детектором XFlash 430H и программным обеспечением QUANTAX 70. Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили при ускоряющем напряжении 15 кВ. Время накопления данных составляло 10 мин.

Термический анализ выполняли на приборе STA Jupiter 449C/AELOSQMS403C (Netzsch, Германия). Эксперименты проводили в потоке смеси 20 % O₂–Ar в платиновых тиглях с перфорированными крышками при скорости нагрева 10 °C·мин⁻¹. Качественный состав отходящих газов оценивали по изменению интенсивности ионов с m/z 18 (H₂O).

Текстурные характеристики полученных образцов определяли на сорбционном анализаторе удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Удельную площадь поверхности (S^{БЭТ}) рассчитывали методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) [16].

Концентрации катионов Cs⁺ и Sr²⁺ определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии (AAC) на приборе AAS-30 (Carl Zeiss, Germany). В области концентраций ниже предела обнаружения методом AAC фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS7500a, Agilent, США).

Результаты и обсуждение

На рис. 2*а-в* представлены РЭМ-снимки продуктов синтеза в системах Na₂O-H₂O-(SiO₂-Al₂O₃) _{стекло} (образец ANA-50, полученный ранее [18]) и Na₂O-ZrO₂-H₂O-(SiO₂-Al₂O₃) _{стекло} (образцы Zr-ANA-30, Zr-ANA-50, Zr-ANA-200). Детальные исследования морфологии и состава показали, что продукты содержат частицы с икоситетраэдрическим габитусом, типичным для кристаллов анальцима.

Образец, полученный без добавления источника ZrO₂ [18], представляет собой полые микросферы, стенка которых состоит из кристаллов анальцима размером 2–7 мкм, при незначительном содержании остаточной стеклофазы (рис. 2*a*).

Как при низкой (30 об/мин), так и при высокой (200 об/мин) скорости перемешивания реакционной смеси в системе Na₂O-H₂O-(SiO₂-Al₂O₃) _{стекло} формируются частицы анальцима с дефектной структурой кристалла (рис. 2*б-в*).

Оценка размеров частиц Zr-содержащего анальцима на основании РЭМ-снимков показала, что размер частиц, полученных при разных скоростях перемешивания, варьирует в интервале 6–10 мкм и составляет для большинства 8–9 мкм.

Исследования, проведенные методом РФА, выявили, что для всех образцов кубический анальцим служит единственной цеолитной фазой (рис. 3). По данным РЭМ-ЭДС, в частицах



Рис. 2. РЭМ-снимки продуктов синтеза: a - ANA-50; $\delta - Zr-ANA-30$; e - Zr-ANA-50; z - Zr-ANA-200Fig. 2. SEM images of synthesis products: a - ANA-50; $\delta - Zr-ANA-30$; e - Zr-ANA-50; z - Zr-ANA-200



Рис. 3. Дифрактограмма композиции Zr-ANA-30 Fig. 3. Diffraction pattern of the composition Zr-ANA-30

анальцима присутствует Zr, содержание которого составляет 5,0–6,0 мас.% (рис. 4). Ранее методом РФЭС было показано, что цирконий в составе композиции находится в форме диоксида циркония [8, 9]. На дифрактограммах Zr-содержащих образцов рефлексов, относящихся к диоксиду циркония, не обнаружено, что может свидетельствовать об аморфном состоянии этого компонента.

- 508 -



Рис. 4. РЭМ-ЭДС участка поверхности композиции Zr-ANA-30 Fig. 4. SEM-EDS of the Zr-ANA-30 surface area

По данным РЭМ, наиболее дефектной структурой кристалла и более однородным распределением циркониевого компонента по его поверхности характеризуется образец Zr-ANA-30, полученный при самой низкой скорости перемешивания в переменном режиме.

Проведена оценка возможности использования продуктов синтеза в качестве сорбентов Cs^+ и Sr^{2+} . Определены изотермы сорбции катионов Cs^+ и Sr^{2+} при различных pH для анальцима, не содержащего цирконий, и композиций ZrO_2 -анальцим, полученных при различных режимах перемешивания (рис. 5, 6).

Из представленных на рис. 5 данных видно, что анальцим, не содержащий Zr, в нейтральной среде проявляет наиболее низкую сорбционную способность в отношении катионов Cs⁺, что обусловлено проявлением ионно-ситового эффекта [19]. Наблюдаемая незначительная сорбция катионов Cs⁺ связана, скорее всего, с участием в сорбции остаточной стеклофазы, выступающей в качестве подложки для анальцима. Данный образец характеризуется также невысокой емкостью в отношении Sr²⁺, сопоставимой с величиной сорбции катионов Cs⁺.

Среди Zr-содержащих композиций в нейтральной среде (pH = 6) лишь для образца Zr-ANA-30 наблюдается значительное повышение сорбционных параметров в отношении Cs⁺



Рис. 5. Изотермы сорбции Cs⁺, Sr²⁺ на ANA-50 при pH = 6 (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра) Fig. 5. Cs⁺ and Sr²⁺ sorption isotherms for ANA-50 at pH = 6 (points – experiment, lines – Langmuir model) - 509 -



Рис. 6. Изотермы сорбции Cs⁺ и Sr²⁺ на композициях ZrO₂-анальцим при различных pH (точки – эксперимент, линии – модель Ленгмюра)

Fig. 6. Cs^+ and Sr^{2+} sorption isotherms for ZrO_2 -analcime compositions at different pH (points – experiment, lines – Langmuir model)

и Sr²⁺ (емкость более 40 мг/г, $K_D \sim 10^4 - 10^6$ мл/г) (рис. 6), в то время как сорбционная способность композиций Zr-ANA-50 и Zr-ANA-200 не изменилась по сравнению с образцом ANA-50, не содержащим цирконий. Вероятно, это связано с более дефектной структурой кристалла это-го продукта и более однородным распределением циркониевого компонента по поверхности кристалла анальцима, а также более высокой удельной поверхностью по сравнению с другими композициями.

В кислой среде (pH 2) при сопоставимых сорбционных параметрах в случае сорбции Cs⁺ существенно возрастает сорбционная емкость (103–374 мг/г) в отношении катионов Sr²⁺ с максимальным значением для образца Zr-ANA-30. Возможно, ZrO_2 на поверхности анальцима, полученного в данном режиме, частично находится в форме силиката циркония, который в кислой среде функционирует как катионообменник.

В щелочной среде композиции Zr-ANA-30 и Zr-ANA-50 проявляют близкие сорбционные свойства в отношении Cs^+ и Sr^{2+} – емкость 30–36 мг/г и $K_D \sim 10^{4-106}$ мл/г. Проведение сорбции в более широком интервале концентраций катионов Cs^+ и Sr^{2+} , продемонстрированное для об-

разца Zr-ANA-200, позволило в 3 раза повысить емкость в отношении Sr^{2+} и в 1,5 раза аналогичный показатель для Cs^+ .

Таким образом, композиция ZrO₂-анальцим, полученная при переменном перемешивании со скоростью 30 об/мин, в кислой, щелочной и нейтральной среде сорбирует катионы Cs⁺ и Sr²⁺ с высокой сорбционной емкостью порядка 40–60 мг/г и при высоких значениях коэффициента распределения порядка 10³–10⁶ мл/г.

Выбор условий проведения твердофазной кристаллизации полученных композиций проводили на основании результатов синхронного термического анализа. На рис. 7 изображены ТГ- и ДСК-кривые для процесса термического превращения композиции ZrO₂-анальцим с сорбированными катионами Cs⁺ и Sr²⁺. Как следует из приведенных на рис. 7 данных, на кривой ДСК наблюдается экзоэффект в интервале 780–980 °C, который отвечает за фазовый переход. Для проведения кристаллизации была выбрана температура 1000 °C. Образцы прокалили при данной температуре в течение 6 ч с медленным подъемом температуры в течение 4 ч.

Для изучения фазового состава продуктов термического превращения полученные композиции, насыщенные катионами Cs⁺ и Sr²⁺, были исследованы методом РФА. На рис. 8 изображены дифрактограммы для продукта фазового превращения при 1000 °C композиций ZrO₂анальцим, содержащих Cs⁺ и Sr²⁺. По данным РФА, продукты твердофазного превращения в качестве основной фазы содержат фазу нефелина, которая может включать цезий и стронций, а также диоксид циркония тетрагональной модификации, способного инкорпорировать f-металлы, и стеклофазу.



Рис. 7. ТГ- и ДСК-кривые для процесса термического превращения образца ZrO₂-анальцим Fig. 7. TG- and DSC-curves for the thermal conversion process of the ZrO₂-analcime



Рис. 8. Дифрактограммы цирконоалюмосиликатного материала, полученного в результате фазового превращения при 1000 °C композиции ZrO₂-анальцим с сорбированными катионами Cs⁺ и Sr²⁺

Fig. 8. Diffraction patterns for the zirconaluminosilicate material resulted from the phase transformation of the ZrO_2 -analcime composition with sorbed Cs⁺ and Sr²⁺ at 1000 °C

Выводы

Таким образом, получен композитный сорбент на основе ZrO_2 -содержащего анальцима, который демонстрирует высокие сорбционные параметры (емкость 40–60 мг/г, $K_D \sim 10^3 - 10^6$ мл/г) в процессе сорбции катионов Cs⁺ и Sr²⁺ из кислых, щелочных и нейтральных сред при содержании в растворах Cs⁺ и Sr²⁺, сопоставимом с концентрацией радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в жидких радиоактивных отходах. Сравнительные исследования сорбционных свойств ZrO₂содержащего анальцима и Na-формы анальцима позволили установить, что за связывание катионов Cs⁺ и Sr²⁺ отвечает компонент композиции на основе гидратированного диоксида циркония.

Показано, что при 1000 °С все композиции с сорбированными катионами Cs⁺ и Sr²⁺ претерпевают твердофазную кристаллизацию с образованием стеклокристаллической полифазной системы близкого состава, включающей минералоподобные фазы нефелина, являющегося потенциальной матрицей для изоляции катионов цезия и стронция, и тетрагонального диоксида циркония, способного инкорпорировать f-металлы.

Учитывая, что данная композиция, включающая анальцим и диоксид циркония, также способна улавливать катионы Nd³⁺ за счет сорбции на анальциме, ее можно рассматривать как полифункциональный сорбент для совместного выделения радионуклидов различного типа, которые могут быть стабилизированы в полифазном продукте термической обработки обменных форм сорбента с размещением сорбированных катионов в двух фазах.

Список литературы / References

1. Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2002. 124 p.

 Saeb S., Patchet S. J. Radioactive Waste Disposal (Geology). Ed. R. A. Meyers. Encyclopedia of Physical Science and Technology. M.: Academic Press, 2003. P. 633–641.

3. Figueiredo B.R., Cardoso S.P., Portugal I., Rocha J., Silva C.M. Inorganic ion exchangers for cesium removal from radioactive wastewater. *Separation & Purification Reviews 2018*. Vol. 47(4), P. 306–336.

4. El-Kamash A. M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs+ and Sr2+ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials 2008*. Vol. 151(2–3), P. 432–445.

5. Mimura H., Akiba K., Ozawa M. Preparation of ceramic solid forms immobilizing cesium and/or strontium and evaluation of their physical and chemical properties. *International Conference «Nuclear Energy for New Europe»*. Slovenia: 9–12 September 2002. Kranjska Gora, P. 553–560

6. Vereshchagina T.A., Fomenko E.V., Vasilieva N.G., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Bazarova Z.G., Anshits A.G. A novel layered zirconium molybdate as a precursor to a ceramic zirconomolybdate host for lanthanide bearing radioactive waste. *Journal of Materials Chemistry 2011*. Vol. 21(32), P. 12001–12007.

7. Dosch R.G. Ceramics from Ion-Exchangers: Approach to Nuclear Waste Solidification. *Transactions of the American Nuclear Society 1975.* Vol. 22(Nov.16), P. 355–355.

8. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Solovyov L.A., Vereshchagin S.N., Mazurova E.V., Chernykh Ya. Yu., Anshits A.G. Synthesis and structure of analcime and analcime-zirconia composite derived from coal fly ash cenospheres. *Microporous and Mesoporous Materials 2018*. Vol. 258(March), P. 228–235.

9. Верещагина Т.А., Кутихина Е.А., Черных Я.Ю., Фоменко Е.В., Мазурова Е.В., Верещагин С.Н., Бондаренко Г.Н. Получение и свойства Zr-содержащих сорбционно-активных материалов на основе микросфер летучих энергетических зол. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия Химия 2019.* Vol. 12(3), Р. 347–363. [Vereshchagina T.A., Kutikhina Ye.A., Chernykh Ya. Yu., Fomenko Ye.V., Mazurova Ye.V., Vereshchagin S.N., Bondarenko G.N. Polucheniye i svoystva Zr-soderzhashchikh sorbtsionno-aktivnykh materialov na osnove mikrosfer letuchikh energeticheskikh zol. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo Universiteta. Seriya Khimiya 2019.* Vol. 12(3), P. 347–363. [In Russ.]]

10. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization. *Materials & Design 2019*. Vol. 12(16), P. 2638–2683.

11. Waste Forms Technology and Performance: Final Report, Washington, DC: National Research Council, 2011.– 308 p.

12. Amphlett C.B. Inorganic Ion Exchangers. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Company, 1964. 141 p.

13. Tel H., Altas Y., Gur F., Ugur A. Sorption kinetics of cesium on ZrO2 and ZrO2-SiO2-TiO2 microspheres. *Radiochimica Acta 2010.* Vol. 98(4), P. 215–219.

14. Hamoud M.A., Allan K. F., Sanad W. A., El-Hamouly S.H., Ayoub R. R. Gamma irradiation induced preparation of poly(acrylamide-itaconic acid)/zirconium hydrous oxide for removal of Cs-134 radionuclide and methylene blue. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 2014*. Vol. 302(1), P. 169–178.

15. Venkatesan K.A., Selvam G.P., Vasudeva Rao P.R. Sorption of strontium on hydrous zirconium oxide. *Separation Science and Technology 2000*. Vol. 35(14), P. 2343–2357.

16. Greg S.J., Singh K. S.W. Adsorption, surface area, porosity. London: Academic Press, 1982. 304 p.

17. ГОСТ 5382–2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. М: Стандартинформ, 2019.– 70 с. [GOST 5382–2019. Tsementy i materialy tsementnogo proizvodstva. Metody khimicheskogo analiza. M: Standartinform, 2019. 70 p. (In Russ.)]

18. Vereshchagina T.A., Kutikhina E.A., Chernykh Y.Y., Solovyov L.A., Zhizhaev A.M., Vereshchagin S.N., Anshits A.G. One-step immobilization of cesium and strontium from alkaline solutions via a facile hydrothermal route. *Journal of Nuclear Materials 2018*. Vol. 510 (November), P. 243–255.

19. Breck D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. John Wiley & Sons, 1973. 771 p.

DOI: 10.17516/1998-2836-0259

УДК 543.054; 543.51

Determination of Rare Earth Elements in Plant Samples by ICP-MS with Microwave Digestion

Anna A. Kravchenko^{*a,b}, Irina V. Nikolaeva^a and Stanislav V. Palesskiy^a ^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS Novosibirsk, Russian Federation ^bNovosibirsk State University Novosibirsk, Russian Federation

Received 29.10.2021, received in revised form 01.11.2021, accepted 07.11.2021

Abstract. Method of microwave digestion using HNO₃, HCl and HF in MARS-5 system followed by ICP-MS analysis is proposed for determination of rare earth elements (REE) in plant materials. Limits of detection are 0.0001–0.001 ppm and allow for determination of all REE in certified reference materials Tr-1, LB-1 and EK-1 and new reference material NSP-1, relative standard deviations are lower than 13 %. Influence of HF addition during microwave digestion in UltraWAVE system on the ICP-MS analysis of REE in plant materials depending on silica content is studied. Necessity of HF addition during microwave digestion for better REE recoveries is shown for plant materials with Si contents exceeding 0.1 %.

Keywords: rare earth elements, plant materials, inductively-coupled plasma mass-spectrometry (ICP-MS), microwave digestion.

Acknowledgements. The study was supported by state assignment IGM SB RAS № 0330-2016-0013.

Citation: Kravchenko, A. A., Nikolaeva, I. V., Palesskiy, S. V. Determination of rare earth elements in plant samples by ICP-MS with microwave digestion, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 515–526. DOI: 10.17516/1998-2836-0259

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: aakravchenko@igm.nsc.ru

Использование микроволнового разложения для определения редкоземельных элементов в растительных образцах методом МС-ИСП

А.А.Кравченко^{а,б}, И.В. Николаева^а, С.В. Палесский^а ^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН Российская Федерация, Новосибирск ^бНовосибирский государственный университет Российская Федерация, Новосибирск

Аннотация. Предложена методика МС-ИСП анализа растительных образцов после разложения в микроволновой системе MARS-5 с использованием смеси кислот HNO₃, HCl и HF для определения редкоземельных элементов (РЗЭ). Достигнутые пределы обнаружения 0.0001–0.001 мкг/г позволили определить концентрации всех РЗЭ в трех стандартных образцах – Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1 и в кандидате в стандартные образцы ХСС-1 с погрешностью менее 13 %. В работе изучено влияние использования HF на переведение РЗЭ в раствор в зависимости от содержания кремния в растительных образцах при разложении в микроволновой системе UltraWAVE. Для растительных образцов с содержанием кремния выше 0.1 % доказана необходимость использования фтороводородной кислоты для количественного переведения РЗЭ в раствор.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, растительные образцы, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), микроволновое разложение.

Благодарности. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 0330-2016-0013.

Цитирование: Кравченко, А. А. Использование микроволнового разложения для определения редкоземельных элементов в растительных образцах методом МС-ИСП / А. А. Кравченко, И. В. Николаева, С. В. Палесский // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 515–526. DOI: 10.17516/1998–2836–0259

Введение

Увеличение потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) приводит к их более активному распространению в биосфере за счет выбросов промышленных предприятий, а также использования в сельском хозяйстве фосфорных удобрений, легированных РЗЭ [1–3]. Ранее считалось, что РЗЭ нетоксичны и легко выводятся из организма животными и человеком после приема внутрь, однако ряд современных публикаций показал токсичность этой группы элементов для различных живых организмов [4–8]. Таким образом, особое значение приобретают экологические исследования, направленные на изучение поведения этих элементов в биосфере [1, 9].

Определение содержания РЗЭ в растениях становится инструментом, позволяющим решать разнообразные задачи, такие как изучение качества воздуха в сельских, городских и промышленных экосистемах [10–12], исследование возможности очищения водоемов от РЗЭ за счет биоаккумуляции различными водными растениями [12, 13], изучение уровня содержания РЗЭ в биообъектах для оценки экологической ситуации в регионе [14], детальное изучение токсичности РЗЭ для растительных организмов [6, 7]. Также эта группа элементов показала себя как возможный маркер при определении происхождения и способа выращивания растений, употребляемых в пищу [15].

Уровень содержания РЗЭ в растительных объектах составляет примерно 0.001–1 мкг/г на сухой образец [11, 16–18], что требует разработки методик разложения с низкими пределами обнаружения, а также использования многоэлементного чувствительного метода анализа. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) позволяет проводить прямое определение всех РЗЭ в растительных образцах без дополнительных процедур концентрирования после переведения их в раствор. Наиболее распространенным способом разложения растительных образцов является их обработка концентрированной азотной кислотой либо ее смесью с H_2O_2 в микроволновых системах. Однако растения содержат до 2 % кремния, в связи с чем разложение образцов без использования НF может приводить к неполному переведению в раствор РЗЭ, связанных с кремнием либо сорбировавшихся на осадке кремниевых соединений после разложения [17–19]. В работах [17, 18] показана необходимость использования HF для количественного переведения в раствор РЗЭ, однако только в работе [17] предприняты попытки связать потери этих элементов при разложении без HF с уровнем содержания кремния в образцах. Таким образом, этот вопрос недостаточно освещен в литературе и представляет собой интерес для исследования.

Целью настоящей работы является определение всех РЗЭ в стандартных растительных образцах методом МС-ИСП с использованием разработанной нами методики микроволнового кислотного разложения в системе MARS-5 [20] и получение новых данных о концентрациях РЗЭ в кандидате в стандартные образцы ХСС-1, а также исследование возможности переведения РЗЭ в раствор без использования фтороводородной кислоты при более высокой температуре и давлении в микроволновой системе реакторного типа UltraWAVE.

Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы

Объектами анализа являются стандартные образцы состава растительного происхождения: ЭК-1 (элодея канадская ГСО 8921–2007), ЛБ-1 (лист березы ГСО 8923–2007), Тр-1 (травосмесь ГСО 8922–2007) и кандидат в стандартные образцы ХСС-1 (хвоя сосны сибирской), характеризующиеся различным содержанием кремния (табл. 1). В паспортах стандартных образцов приведены аттестованные значения для La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Yb в образце Тр-1 и для La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu в образцах ЛБ-1 и ЭК-1. Для остальных РЗЭ доступны только ориентировочные значения.

Химическая подготовка

В работе использовали деионизованную воду с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см, очищенную в системе MilliQ фирмы Millipore (США); азотную и соляную кислоты особой чистоты (ос. ч.), перегнанные дважды на установках перегонки DuoPure фирмы Milestone (Дания); фтороводородную кислоту особой чистоты (ос. ч.), дважды перегнанную на установке Berghof

Таблица 1. Содержание кремния и РЗЭ в растительных стандартных образцах

	ЭК-1 [21]	ЛБ-1 [22]	Tp-1 [23]	XCC-1 [20]
Si,% масс.	1.1	0.40	0.50	0.12
ΣРЗЭ, мкг/г	8.9	1.2	3.8	-

ВSВ-939-IR (Германия); пероксид водорода особой чистоты (ос. ч.). Взвешивание навесок выполняли на аналитических весах Sartorius BP211D (Германия) с точностью до четвертого знака. Микроволновое разложение образцов проводили с использованием двух различных микроволновых систем – MARS-5 (СЕМ Corporation, США) и UltraWAVE (Milestone, Италия). Для разложения образцов использовали пробирки из модифицированного политетрафторэтилена (ТФМ) объемом 15 мл для микроволновой системы UltraWAVE и политетрафторэтиленовые (ПТФЭ) автоклавы HP-500 объемом 100 мл для микроволновой системы MARS-5.

Для переведения определяемых элементов в раствор применяли две методики микроволнового кислотного разложения (рис. 1) – **методику 1** с использованием фтороводородной,



Рис. 1. Схема методик микроволнового кислотного разложения растительных образцов с использованием фтороводородной кислоты (методика 1, MARS-5) и только в азотной кислоте (методика 2, UltraWAVE)

Fig. 1. Sequence of steps for microwave digestion of plant samples using hydrofluoric acid (method 1, MARS-5) and using only nitric acid (method 2, UltraWAVE)

азотной и соляной кислот в микроволновой системе MARS-5, подробно описанную в работе [20], и методику 2 без использования фтороводородной кислоты в микроволновой системе UltraWAVE. При разложении образцов по методике 2 навеску образца 0.1 г взвешивали прямо в пробирках для разложения и добавляли 4 мл концентрированной азотной кислоты. Затем помещали штатив с пробирками в реактор микроволновой системы UltraWAVE, нагнетали аргон до 40 бар и проводили разложение при 230 °C (выход на режим 15 мин, выдерживание 10 мин, давление до 70 атм). По окончании процедуры автоклав охлаждался до комнатной температуры, полученные растворы количественно переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки объемом 15 мл.

Непосредственно перед МС-ИСП измерениями растворы после разложения образцов по методикам 1 и 2 центрифугировали и дополнительно разбавляли, итоговый фактор разбавления составлял 750, кислотность – 4 % HNO₃. В качестве внутреннего стандарта использовали In с концентрацией 1 мкг/л.

МС-ИСП измерения

Измерения выполняли на масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (FinniganMat, Германия) с пневматическим концентрическим распылителем Майнхарда в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН. Для получения интенсивного и хорошо воспроизводимого сигнала при сохранении низкого фонового уровня шума и минимального уровня образования оксидных ионов перед измерениями проводили настройку прибора и оптимизацию инструментальных параметров: пробоподающий, охлаждающий и дополнительный газовый потоки составили 0.9-1.2, 14 и 0.9 л/мин соответственно. Образование в плазме оксидов бария, вызывающих интерференции на европий, при данных операционных параметрах оценивается на уровне 0.1 % [24], это учитывали при расчете концентраций. Определение проводили в низком разрешении по следующим изотопам: ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ^{151,153}Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb, ¹⁷⁵Lu.

При МС-ИСП анализе применяли внешнюю градуировку по многоэлементному раствору CMS-1 (Inorganic Ventures, США) в сочетании с внутренним стандартом. Градуировочные графики строили по трем точкам с концентрациями 0.01, 0.2 и 1 нг/г, растворы для градуировки готовили, разбавляя исходный раствор с концентрацией 10 мкг/мл весовым методом.

Результаты и их обсуждение

Пределы обнаружения

Пределы обнаружения РЗЭ, рассчитанные как 3 вариации контрольного опыта (n=4), приведены в табл. 2 для обеих методик микроволнового разложения при пересчете на твердый образец с учетом разбавления и навески, они позволяют проводить определение всех 14 РЗЭ во всех исследуемых образцах. Интенсивности сигналов в контрольных опытах для обеих использованных методик химической подготовки практически не отличались от фоновых инструментальных интенсивностей сигналов РЗЭ, что говорит о незначительности загрязнения проб этими элементами в ходе их химической подготовки.

D]	Диапазон содержания	
Элемент	Методика 1	Методика 2	вСО
La	0.0003	0.0002	0.26-2.05
Ce	0.0007	0.0006	0.5–3.4
Pr	0.0004	0.0003	0.06-0.42
Nd	0.001	0.001	0.22–1.59
Sm	0.001	0.001	0.041-0.31
Eu	0.0004	0.0003	0.0095-0.047
Gd	0.001	0.001	0.05-0.35
Tb	0.0002	0.0001	0.01-0.041
Dy	0.0005	0.0003	0.04-0.36
Но	0.0001	0.0002	0.007-0.047
Er	0.0004	0.0005	0.017-0.13
Tm	0.0002	0.0001	0.003-0.021
Yb	0.0006	0.0007	0.018-0.074
Lu	0.0001	0.0001	0.0029-0.019

Таблица 2. Пределы обнаружения РЗЭ и диапазоны их содержания в стандартных образцах [21–23], мкг/г Table 2. REE Limits of detection and concentrations for reference materials [21–23], µg/g

Результаты МС-ИСП анализа стандартных образцов Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1

Методики микроволнового разложения (№ 1 и 2) были применены для стандартных образцов Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1. После разложения по методике 1 были получены прозрачные растворы без видимого осадка, в то время как после разложения по методике 2 растворы содержали небольшое количество белого осадка, соответствующего неразложившимся поликремневым кислотам. Результаты определения РЗЭ в стандартных образцах после разложения по обеим методикам приведены в табл. 3–5 в сравнении с аттестованными значениями, а также с литературными данными, полученными методом МС-ИСП после кислотного разложения в смеси кислот (для образцов Тр-1 и ЭК-1) [25] и методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), не требующим предварительного разложения образцов [26] (для образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1).

Концентрации РЗЭ, определенные после разложения по методике 1, согласуются с аттестованными и литературными данными в пределах доверительных интервалов, что говорит о полноте переведения в раствор и правильности последующего МС-ИСП определения этих элементов. Относительная погрешность определения 7–12 %. Для стандартного образца ЭК-1 можно отметить единичное несоответствие между полученной нами концентрацией иттербия и аттестованным значением, однако наши результаты согласуются в пределах доверительных интервалов с данными МС-ИСП определения в работах [25] и [26]. С использованием микроволнового разложения по методике 1 удалось оценить концентрации Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu в образце Тр-1 и Pr, Gd, Dy, Ho, Er, Tm в образцах ЛБ-1 и ЭК-1, для которых доступны только ориентировочные значения, для образцов Тр-1 и ЭК-1 полученные концентрации согласуются с данными работы [25].

Элемент	С ± Δ, методика 1, n = 6	С, методика 2, n = 2	$\begin{array}{c} C_{a\tau\tau} \pm \Delta \\ [23] \end{array}$	С _{лит} ± Δ [25]	С _{лит} ±S [26]
La	0.25 ± 0.02	0.22	0.26 ± 0.09	0.25 ± 0.02	0.30 ± 0.06
Ce	0.51 ± 0.04	0.45	0.50 ± 0.05	0.49 ± 0.09	0.60 ± 0.09
Pr	0.058 ± 0.006	0.052	0.060 ± 0.009	0.06 ± 0.01	_
Nd	0.24 ± 0.02	0.21	0.22 ± 0.02	0.21 ± 0.03	_
Sm	0.048 ± 0.005	0.039	0.041 ± 0.003	0.04 ± 0.01	0.060 ± 0.011
Eu	0.010 ± 0.001	0.008	0.0095 ± 0.0014	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.002
Gd	0.043 ± 0.005	0.032	0.05*	0.05 ± 0.01	_
Tb	0.0060 ± 0.0006	0.0045	0.01*	0.006 ± 0.001	_
Dy	0.033 ± 0.003	0.025	0.04*	0.04 ± 0.01	_
Но	0.0061 ± 0.0006	0.0046	0.007*	0.006 ± 0.001	_
Er	0.018 ± 0.002	0.015	0.017*	0.015 ± 0.002	_
Tm	0.0028 ± 0.0003	0.0020	0.003*	0.0020 ± 0.0003	_
Yb	0.017 ± 0.001	0.013	0.018 ± 0.002	0.016 ± 0.003	0.025 ± 0.005
Lu	0.0025 ± 0.0003	0.0019	0.0029*	_	_

Таблица 3. Результаты МС-ИСП анализа стандартного образца Тр-1, мкг/г

Table 3	Results	of ICP-MS	s analysis	for reference	material	Tr-1,	μg/g

Примечания: С± Δ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение; * – ориентировочное значение.

Таблица 4. Результаты МС-ИСП анализа стандартного образца ЛБ-1, мкг/г

Table 4. Results of ICP-MS analysis for reference material LB-1, $\mu g/g$

Элемент	С ± Δ, методика 1, n = 6	С, методика 2, n = 2	C _{att} ±Δ [22]	С _{лит} ± S [26]
La	0.74 ± 0.06	0.58	0.82 ± 0.09	0.68 ± 0.08
Ce	1.5 ± 0.1	1.1	1.50 ± 0.12	1.49 ± 0.05
Pr	0.17 ± 0.02	0.13	0.19*	-
Nd	0.69 ± 0.07	0.53	0.69 ± 0.06	1.67 ± 0.03
Sm	0.13 ± 0.01	0.10	0.132 ± 0.015	0.139 ± 0.019
Eu	0.032 ± 0.004	0.023	0.026 ± 0.005	0.023 ± 0.004
Gd	0.14 ± 0.02	0.10	0.15*	_
Tb	0.021 ± 0.002	0.016	0.022 ± 0.003	0.020 ± 0.004
Dy	0.13 ± 0.01	0.10	0.12*	-
Но	0.023 ± 0.002	0.019	0.026*	-
Er	0.068 ± 0.006	0.060	0.07*	-
Tm	0.010 ± 0.001	0.008	0.011*	-
Yb	0.063 ± 0.005	0.048	0.074 ± 0.007	0.074 ± 0.004
Lu	0.009 ± 0.001	0.007	0.011 ± 0.001	0.010 ± 0.001

Примечания: С $\pm \Delta$ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение; * – ориентировочное значение.

Элемент	С ± Δ, методика 1, n = 6	С, методика 2, n = 4	C _{aττ} ±Δ [21]	С _{лит} ± Δ [25]	$\begin{array}{c}C_{\pi\mu\pi}\pm S\\[26]\end{array}$
La	2.0 ± 0.1	1.6	2.05 ± 0.14	2.10 ± 0.28	2.03 ± 0.16
Ce	3.5± 0.2	3.0	3.4 ± 0.3	3.7 ± 0.7	3.69 ± 0.21
Pr	0.37 ± 0.04	0.33	0.42*	0.44 ± 0.07	_
Nd	1.4± 0.1	1.3	1.59 ± 0.17	1.59 ± 0.28	1.2 ± 0.3
Sm	0.26 ± 0.02	0.23	0.31 ± 0.03	0.28 ± 0.04	0.33 ± 0.03
Eu	0.052 ± 0.005	0.044	0.047 ± 0.008	0.07 ± 0.02	0.049 ± 0.005
Gd	0.27± 0.03	0.21	0.35*	0.32 ± 0.06	_
Tb	0.041 ± 0.004	0.034	0.041 ± 0.005	0.054 ± 0.013	0.050 ± 0.007
Dy	0.22 ± 0.02	0.19	0.36*	0.32 ± 0.06	_
Но	0.038 ± 0.004	0.034	0.047*	0.05 ± 0.01	_
Er	0.12 ± 0.01	0.10	0.13*	0.13 ± 0.02	-
Tm	0.017± 0.001	0.015	0.021*	0.020 ± 0.003	-
Yb	0.11± 0.01	0.09	0.074 ± 0.006	0.12 ± 0.03	0.071 ± 0.030
Lu	0.017 ± 0.002	0.014	0.019 ± 0.003	0.020 ± 0.003	0.015 ± 0.004

Таблица 5. Результаты МС-ИСП анализа стандартного образца ЭК-1, мкг/г Table 5. Results of ICP-MS analysis for reference material EK-1, µg/g

Примечания: C± Δ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение; * – ориентировочное значение.

После разложения по методике 2 концентрации РЗЭ в растворах занижены относительно аттестованных значений на 10–30 %, тем самым подтверждается, что для образцов с содержанием кремния 0.40–1.2 % количественное переведение РЗЭ в раствор невозможно без использования фтороводородной кислоты.

Результаты МС-ИС-анализа кандидата в стандартные образцы ХСС-1

Обе методики микроволнового разложения были применены для кандидата в стандартные образцы ХСС-1 с последующим МС-ИСП определением РЗЭ (табл. 6). Для оценки правильности полученных данных результаты МС-ИСП анализа после микроволнового разложения проб сравнивали с литературными данными для La, Ce, Sm, Eu, Yb и Lu, полученными методом ИНАА [26].

Микроволновое разложение образца ХСС-1 с содержанием кремния около 0.1 % по методике 2 позволило количественно перевести РЗЭ в раствор, в то время как в работе [17] для образцов с таким же содержанием кремния (0.097–0.11 %) наблюдались потери РЗЭ. Это может быть связано с более высокими температурой и давлением в микроволновой печи реакторного типа, используемой в методике 2 (230 °C, 170 бар) по сравнению со 150 °C и давлением до 13 бар в микроволновой системе камерного типа в работе [17].

Результаты МС-ИСП анализа после разложения по обеим методикам в данной работе согласуются между собой и с литературными данными, тем самым подтверждая правильность

Элемент	$C \pm \Delta$, методика 1, n = 6	$C \pm \Delta$, методика 2, n = 4	$C_{\text{лит}} \pm S[26]$
La	0.084 ± 0.008	0.083 ± 0.013	0.085 ± 0.003
Се	0.16 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.169 ± 0.004
Pr	0.018 ± 0.002	0.020 ± 0.002	-
Nd	0.076 ± 0.008	0.074 ± 0.009	-
Sm	0.015 ± 0.002	0.016 ± 0.002	0.0134 ± 0.0009
Eu	0.0037 ± 0.0007	0.0031 ± 0.0011	0.0028 ± 0.0002
Gd	0.016 ± 0.002	0.016± 0.004	_
Tb	0.0025 ± 0.0003	0.0022 ± 0.0006	-
Dy	0.014 ± 0.001	0.012 ± 0.004	_
Но	0.0027 ± 0.0003	0.0029 ± 0.0009	-
Er	0.009 ± 0.001	0.008 ± 0.002	-
Tm	0.0015 ± 0.0003	0.0015 ± 0.0005	-
Yb	0.009 ± 0.002	0.009 ± 0.003	0.0060 ± 0.0012
Lu	0.0015 ± 0.0003	0.0012 ± 0.0004	0.0010 ± 0.0001

Таблица 6. Результаты МС-ИСП анализа кандидата в стандартные образцы XCC-1, мкг/г Table 6. Results of ICP-MS analysis for new reference material NPS-1, μ g/g

Примечания: н/о – не определяли; С \pm Δ – доверительный интервал при доверительной вероятности 0.95; S – стандартное отклонение.

определения концентраций РЗЭ в образце ХСС-1. Уровень содержания большинства определяемых элементов в этом образце оказался существенно ниже, чем в изученных стандартных образцах растений Тр-1, ЛБ-1 и ЭК-1, однако на 1–2 порядка выше пределов обнаружения (табл. 2), что позволило провести количественное определение этих элементов с погрешностями определения от 8 до 15 %.

Таким образом, были получены новые данные о концентрациях 14 РЗЭ в кандидате в стандартные образцы XCC-1 с использованием двух методик микроволнового разложения.

Заключение

Предложенная методика МС-ИСП анализа после разложения в микроволновой системе MARS-5 с использованием смеси кислот HNO₃, HCl и HF позволяет определять концентрации всех P3Э с пределами обнаружения 0.0001–0.001 мкг/г в растительных образцах с содержанием кремния от 0.1 до 1.1 %, погрешность определения составляет менее 13 %. Правильность разработанной методики доказана на основе сравнения полученных результатов с аттестованными значениями концентраций P3Э в стандартных образцах и имеющимися литературными данными. Уточненные в процессе исследования данные по содержанию P3Э в Tp-1, ЛБ-1 и ЭК-1, для которых доступны только ориентировочные значения, повышают уровень характеризации этих объектов и могут быть использованы в дальнейшем в аналитической практике.

Применение двух разных методик микроволнового разложения (смесь кислот с HF в MARS-5 и только HNO₃ в UltraWAVE) с последующим МС-ИСП анализом позволило получить новые данные о содержании РЗЭ для кандидата в стандартные образцы XCC-1, характеризующегося содержанием кремния на уровне 0.1 %.

Для растительных образцов с содержанием кремния выше 0.1 % показана необходимость использования фтороводородной кислоты для количественного переведения РЗЭ в раствор в микроволновой системе UltraWAVE.

Список литературы / References

1. Brioschi L., Steinmann M., Lucot E., Pierret M., Stille P., Prunier J., Badot P. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. *Plant and Soil 2013*. Vol. 366(1–2), P. 143–163.

2. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers 2019.* Vol. 10(4), P. 1285–1303.

3. Liu X., Wang J., Yang J., Fan Y., Wu Y., Zhang H. Application of rare earth phosphate fertilizer in western area of China. *Journal of Rare Earths 2006*. Vol. 24, P. 423–426.

4. Wilde E., Berry C., Goli M. Toxicity of gadolinium to some aquatic microbes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 2002.* Vol. 68(3), P. 420–427.

5. Che Y., Xing R., Zhu Y., Cui Y., Jiang X. Effects of Lanthanum Chloride Administration on Detouring Learning in Chicks. *Biological Trace Element Research 2011*. Vol. 143(1), P. 274–280.

6. Babula P., Adam V., Opatrilova R., Zehnalek J., Havel L., Kizek R. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters 2008*. Vol. 6(4), P. 189–213.

7. Yang Q., Wang L., He J., Yang Z., Huang X. Direct imaging of how lanthanides break the normal evolution of plants. *Journal of Inorganic Biochemistry 2018*. Vol. 182, P. 158–169.

8. Bergsten-Torralba L. R., Magalhães D.P., Giese E.C., Nascimento C.R. S., Pinho J.V. A., Buss D.F. Toxicity of three rare earth elements, and their combinations to algae, microcrustaceans, and fungi.*Ecotoxicology and Environmental Safety 2020*. Vol. 201, P. 110795.

9. Kovarikova M., Tomaskova I., Soudek P. Rare earth elements in plants. *Biologia Plantarum* 2019. Vol. 63, P. 20–32.

10. Minganti V., Drava G. Tree bark as a bioindicator of the presence of scandium, yttrium and lanthanum in urban environments. *Chemosphere 2018*. Vol. 193, P. 847–851.

11. Censi P., Cibella F., Falcone E., Cuttitta G., Saiano F., Inguaggiato C., Latteo V. Rare earths and trace elements contents in leaves: A new indicator of the composition of atmospheric dust. *Chemosphere 2017.* Vol. 169, P. 342–350.

12. Chua H. Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora Eichhornia crassipes (Mart) Solms in Guangdong Province of China. *Science of the Total Environment 1998*. Vol. 214(1–3), P. 79–85.

13. Nazreen M., Amalina A., Omar M. Bioaccumulation of Rare Earth Element by Water Lettuce (Pistia stratiotes). *Oriental Journal of Chemistry 2017*. Vol. 33(3), P. 1097–1102.

14. Squadrone S., Brizio P., Stella C., Mantia M., Battuello M., Nurra N., Sartor R., Orusa R., Robetto S., Brusa F., Mogliotti P., Garrone A., Abete M. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. *Science of the Total Environment 2019*. Vol. 660, P. 1383–1391.

15. Magdas D.A., Marincas O., Cristea G., Feher I., Vedeanu N. REEs – a possible tool for geographical origin assessment? *Environmental Chemistry 2020*. Vol. 17(2), P. 148–157.

16. Magdas D., Feher I., Dehelean A., Cristea G., Magdas T., Puscas R., Marincas O. Isotopic and elemental markers for geographical origin and organically grown carrots discrimination. *Food Chemistry 2018.* Vol. 267, P. 231–239.

17. Sucharova J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures. *Analytica Chimica Acta 2006*. Vol. 576(2), P. 163–176.

18. Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry 2002*. Vol. 17(8), P. 844–851.

19. Колесников М. П. Формы кремния в растениях. *Успехи биологической химии 2001*. Т. 41, С. 301–332. [Kolesnikov M. P. Silica forms in plants. *Biochemistry advances 2001*. Vol. 41, P. 301–332. (In Russ.)]

20. Николаева И.В., Кравченко А.А., Палесский С.В., Нечепуренко С.Ф., Семенова Д.В. Элементный анализрастительных стандартных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2019. Т. 85(6), С. 11–24. [Nikolaeva I.V., Kravchenko A.A., Palessky S.V., Nechepurenko S.V., Semenova D.V. ICP-MSandICP-AE Sanalysisofplantreference materials. Industrial laboratory. Diagnostics of materials 2019. Vol. 85(6), P. 11–24. [In Russ.]]

21. Стандартный образец состава Элодеи канадской. Институт геохимии им. А.П. Виноградова. URL: http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3450-standartnyj-obrazetssostava-elodei-kanadskoj? Itemid=746. (дата обращения: 09.07.2020). [Certified reference material Canadian pondweed. Institute of Geochemitry. URL: http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/ item/3450-standartnyj-obrazets-sostava-elodei-kanadskoj? Itemid=746. (accessdate: 09.07.2020). (In Russ.)]

22. Стандартный образец состава листа березы. Институт геохимии им. А. П. Виноградова URL: http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3448-standartnyj-obrazets-sostava-listaberezy? Itemid=746.(датаобращения: 09.07.2020). [Certified reference material Birch leaf. Institute of Geochemitry. URL: http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3448-standartnyj-obrazets-sostava-lista-berezy? Itemid=746. (accessdate: 09.07.2020). [In Russ.)]

23. Стандартный образец состава Травосмеси. Институт геохимии им. А.П. Виноградова URL: http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3449-standartnyj-obrazetssostava-travosmesi? Itemid=746. (дата обращения: 09.07.2020). [Certified reference material Grass mixture. Institute of Geochemitry. URL: http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3449standartnyj-obrazets-sostava-travosmesi? Itemid=746. (accessdate: 09.07.2020). [In Russ.)]

24. Кравченко А.А., Николаева И.В., Палесский С.В. Использование микроволнового кислотного разложения основных и ультраосновных пород для определения редкоземельных элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2020. Т. 86(10), С. 10–17. [Kravchenko A.A., Nikolaeva I.V., Palessky S.V. Microwave Acid Digestion Of Mafic And Ultramafic Rocks In ICP-MSdeterminatio noftherareearthelements. Industriallaboratory. Diagnosticsofmaterials 2020. Vol. 86(10), Р. 10–17. [In Russ.]

- 525 -

25. Смирнова Е.В., Зарубина О.В. Определение макро- и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. *Стандартные образцы 2014*. Т. 3, С. 45–57. [Smirnova E.V., Zarubina O.V. Detremination of major and trace elements in biologica certified reference materials of plant ans animal origin by inductively coupled mass-spectrometry. *Certifiedreference materials 2014*. Vol. 3, P. 45–57. (In Russ.)]

26. Судыко А.Ф. Определение урана, тория, скандия и некоторых редкоземельных элементов в двадцати четырех стандартных образцах сравнения инструментальным нейтронноактивационным методом. *Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Материалы V Международной конференции 13–16 сентября 2016.* С. 620–624. [Sudyko A.F. Determination of uranium, thorium, scandium and rare-earth elements in twentyfour certified reference materials by the instrumental neutron activation analysis. *Radioactivity and radioactive elements in the human environment, materials of the V International conference September 13–16, 2016.* P. 620–624. (In Russ.)] DOI: 10.17516/1998-2836-0260

УДК 548.736.372

The Physicochemical Analysis of Bayerite Al(OH)₃ $\rightarrow \gamma$ -Al₂O₃ Transformation

Natalya V. Filatova*, Nadezhda F. Kosenko and Artyom S. Artyushin Ivanovo State University of Chemistry and Technology Ivanovo, Russain Federation

Received 29.10.2021, received in revised form 07.11.2021, accepted 30.11.2021

Abstract. It was obtained aluminum hydroxide in the form of bayerite by precipitation with ammonia. The precipitation pH was found by the potentiometric titration. Based on the data of thermal, X-ray diffraction and IR-analysis it was identified the sequence of bayerite transitions up to 800 °C. The study of nitrogen adsorption-desorption allowed to determine a specific surface, a volume, and dimensions of pores for boehmite and γ -Al₂O₃ as 135±2 and 238±10 m²/g; 0.38 and 0.51 cm³/g; 1.7 and 3.8 nm, relatively. The value of effective activation energy for boehmite $\rightarrow \gamma$ -Al₂O₃ transition ((136±5) kJ/mol) was found by means of non-isothermal method (by Avrami equation).

Keywords: boehmite, γ -Al₂O₃, bayerite, thermolysis, dehydration kinetics, Avrami equation, activation energy, thermal analysis, diffractograms.

Acknowledgements. The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671)The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

Citation: Filatova, N. V., Kosenko, N. F., Artyushin, A. S. The physicochemical analysis of bayerite $Al(OH)_3 \rightarrow \gamma - Al_2O_3$ transformation, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 527–538. DOI: 10.17516/1998–2836–0260

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: zyanata@mail.ru

Физико-химический анализ перехода байерита Al(OH)₃ в γ-Al₂O₃

Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.С. Артюшин

Ивановский государственный химико-технологический университет Российская Федерация, Иваново

Аннотация. Получен гидроксид алюминия в виде байерита осаждением аммиаком. pH осаждения определен методом потенциометрического титрования. На основании данных термического, рентгенофазового и ИК-спектрального анализа установлена последовательность превращений байерита в интервале температур до 800 °C. По данным адсорбции-десорбции азота для образующихся бёмита и γ-Al₂O₃ определена удельная поверхность, объем и средний размер пор: 135±2 и 238±10 м²/г; 0,38 и 0,51 см³/г; 1,7 и 3,8 нм соответственно. Неизотермическим методом (по уравнению Аврами) оценена эффективная энергия активации перехода байерит→бёмит: (136±5) кДж/моль.

Ключевые слова: бёмит, γ-Al₂O₃, байерит, термолиз, кинетика разложения, уравнение Аврами, энергия активации, термический анализ, дифрактограммы.

Благодарности. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Цитирование: Филатова, Н.В. Физико-химический анализ перехода байерита Al(OH)₃ в γ-Al₂O₃ / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.С. Артюшин // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 527–538. DOI: 10.17516/1998–2836–0260

Introduction

Alumina is an inorganic material which is widely used in ceramics [1], catalysts and catalysts supports [2], photocatalysts [3], hydrogen production [4], as electronic material[5], and in other fields. Materials on the base of aluminum oxides and hydroxides are among the most studied. In recent years, the increasing attention has been focused on the development of alumina nano-sized powders. They have a high potential as composites [6], as binder in no cement high alumina castable [7], for pollution prevention [8], as biocompatible material for medical composites [9], etc. In the literature, there are many methods of the nano alumina preparation by different methods such as sol-gel [10], combustion [11], hydrothermal [12] and other liquid phase synthetic methods [13]. Currently, the most common route is the thermal decomposition of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. Hydroxides are usually obtained by precipitation [14–21]. There were used various precipitating agents, such as NaOH and n-butylamine [15], ammonium acetate [16], ammonium carbonate [17], ammonium bicarbonate [18], soda [19], ammonia [20], sodium carbonate [21].

Gibbsite and bayerite are the most important aluminum trihydroxidesAl(OH)₃ [20,22–24]. Among aluminum hydroxides, boehmite, aluminum oxyhydroxide AlOOH, is an accepted precursor because ofits heat treatment produces transition aluminas [25]. Boehmite γ -AlOOH is one of two polymorphs of aluminum oxyhydroxide (the other one is diaspore, α -AlOOH). Boehmite can be prepared by a solidstate thermal transformation of gibbsite [26, 27]. Boehmite can be also synthesized from a liquid phase by hydrothermal/solvothermal routes or by sol-gel and precipitation techniques [28]. Experimental conditions such as an aluminum source, the nature of a precipitating agent, pH, temperature, and time of a thermal treatment may have the main influence on the boehmite crystallite size and morphology [29]. γ -Alumina is a kind of extremely important nano sized materials. It is used as a catalyst, can promote the sintering behavior of alumina, etc. [1, 2]. The characterization of transition aluminas formed by the dehydration of boehmite have been extensively studied [25, 27]. It was also under investigation the mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite and bayerite by non-isothermal thermogravimetric analysis [30–32].

In this paper, we tried to describe the bayerite \rightarrow boehmite $\rightarrow \gamma$ -Al₂O₃thermal decomposition, to give some characteristics of obtained boehmite and γ -Al₂O₃, and to determine the activation energy of the bayerite dehydrationunder non-isothermal conditions.

Materials and experiments

Aluminum nitrate nonahydrate Al(NO₃)₃·9H₂O, analytically grade, in the form of 0.25 M solution in a distilled water was under stirring. The ammonium hydroxide solution (chemically pure, 6 M) was added to this solution during 1.5 h under constant stirring to pH 9.1–9.3. The precipitate was filtered, washed with distilled water, filtered again, and dried at 100–105 °C to a powder which was ground in a mortar. Dried precursor was heated at a rate of 10 °C/min in air atmosphere up to required temperature in a muffle oven SNOL 1300.

XRD-patterns were obtained using a diffractometer DRON-6 with a copper target (λ =0.1542 Å, 40 kV, 100 mA). Thermalanalysis was performed in a computer-controlled instrument (model TGA/ SDTA851°/LF/1600); crucible 700 mkL; air blow 50 mL/min; temperature program up to 1200 °C at various heating rates (2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, and 50 °C/min). Infrared spectra of samples were obtained on Avatar 360-FT-IR spectrometer(«Nicolet»). The nitrogen adsorption-desorption measurements of calcined samples were performed using adsorption analyzer Sorbi-MS.The specific surface areas were calculated by means of the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method and the pore size distribution was obtained according to the Barret–Joyner–Halenda (BJH) method.

Results and discussion

It was done the direct titration of aluminum nitrate solution by ammonia solution to determine the precipitation pH. The equivalence point was fixed by the potentiometry (Fig. 1).The potential jumps (pH) corresponded to pH of the full precipitation beginning and finish, namely, 3.62 and 9.06, respectively. So, it might consider that pH ~9.1 would provide the Al(OH)₃ full precipitation. According to work [22], under precipitation by ammonia Al(OH)₃was at first separated as a gel which then was crystallized in the bayerite form. It was confirmed by XRD pattern (Fig. 2).

Allmain peaks corresponded to bayerite $Al(OH)_3$ (JCPDS No 21–1307).Boehmite- and gibbsite peaks (JCPDS No 21–1307 and 76–1871, relatively) were not considerable.The process of



Fig. 1. The titration curve of aluminum nitrate solution by ammonia



Fig. 2. XRD pattern of a precipitated product. Registered peaks refer to bayerite

its thermal decomposition was complex and run in several stages (Fig. 3). The endotherms at 138 and 203 °Con the DSC curve might refer to the removal of physical and interlaminar water which was in a low quantity [22,27]. The sharp mass loss (~23.5 %) and an intense endothermic peak were observed at ~300 °C. They corresponded to the partial Al(OH)₃ dehydration to monohydrate as boehmite γ -AlOOH. Then the removal of expanded water followed to form γ -Al₂O₃ from boehmite (mass loss 14.8 %). All subsequent changes run with no mass loss, so, a gradual heat release in the rangeof 500–1000 °C and exothermic peaks at 1109 and 1158 °C were attributed to alumina polymorphic transitions up to α -Al₂O₃ (probably, through δ - and θ -phases). Rough values of the molar water content were calculated as 0.89 (300 °C), 0.19 (450 °C), and 0.07 (600 °C). The



Fig. 3. TG-DSC curves of a dried precipitated product

exotherm appeared at the very end of DTA curve (1158 °C) corresponded to the transformation into α -alumina.

For comparison, DTA curve of the original gibbsite had an intense endotherm around 300–320 °C (gibbsite \rightarrow boehmite) and a second endotherm, less intense, above 500 °C (boehmite $\rightarrow \gamma$ -alumina) [31]. For the natural boehmite, the dehydroxylation started at 480 °C and was complete by 520 °C [33]. Visible changes of transformations temperatures towards less values might relate to the small particle sizes of bayerite and a fresh boehmite and their high reactivities.

An obtained bayerite was treated at various temperatures for 1 h.XRD patterns indicated the existence of a product up to 250 °C in a XRD amorphous form. At 300 °C clear reflexes were appeared (Fig. 4). According to the JCPDS card No. 21–1307 for γ -AlOOH peaks (20) 14.48, 28.11, 38.25, 45.65, 48.81, 51.44, 55.09, 60.45, 63.88, 64.78, 67.53, 71.73 correspond to hkl positions (020), (120), (031), (131), (051), (220), (151), (080), (231), (002), (171), (251), respectively. So, boehmite represented practically the only phase in the range of 300–400 °C. At 400 °C intensities of boehmite peaks were decreased and their width grew, that might indicate the start of AlOOH decomposition to γ -Al₂O₃ that was confirmed by the data of JCPDS Card No. 29–0063 for this phase: peaks 37.60, 39.49, 45.79, 60.89, 66.76 refer to the (311), (222), (400), (511), (440), respectively. The crystal structure of this polymorph remained up to σ 800 °C. As seen in Fig.4, boehmite was transformed completely to γ -alumina. No intermediate compound was found.

The crystallite sizes (D, nm) of crystalline phaseswere estimated using Debay-Scherrer equation:

$$D = 0.90\lambda/\beta\cos\theta,$$
 (1)

where λ – X-ray wavelength; β and θ – full-width-at-half-maximum (FWHM) of an observed peak and diffraction angle, respectively.

The calculation of the average crystallite sizes was made using the strongest reflexes (4 for boehmite and 2 for γ -Al₂O₃). They were found as 2.17 (300 °C) and 2.09 nm (400 °C) for boehmite, and 1.69 (500 °C) and 2.08 nm (800 °C) for γ -Al₂O₃.



Fig. 4. XRD patterns of a precipitated product

IR-spectra are shown in Fig. 5. The IR spectrum of boehmite had a characteristic $v_s(AI)O-H$ and $v_{as}(AI)O-H$ stretching bandsor O-H stretching mode with two maxima at 3380 and ~3050 cm⁻¹. The stronger broadening band occurred due to the hydrogen bond between the various hydroxyl groups in boehmite. This was confirmed by the presence of H–O–H bending band at about 1640–1650 cm⁻¹, originating from bending–scissoring vibrations which were typical for water molecules. Boehmite showed strong infrared intensity in the 1050 to 1640 cm⁻¹ region [5]. The transmission in the spectra of γ -Al₂O₃ was very weak in this field. Bands presence at ~1160 cm⁻¹ (shoulder) and 1050 cm⁻¹ corresponded to in-plane bending–scissoring vibration of OH in Al–O–H. The second hydroxyl deformation band at 1050 cm⁻¹ related to boehmite [27]. The dehydroxylation of the boehmite followed by the decrease in intensity of the hydroxyl deformation modes. The region of 1000–400 cm⁻¹ corresponded to Al-O vibrations for γ -Al₂O₃. The bands at 668, 555, and 461 cm⁻¹were ascribed to the stretching and bending–scissoring vibration modes in octahedral aluminum AlO₆, while a band at 998 cm⁻¹ related to the stretching and bending–scissoring configuration [5, 27, 33].

Nitrogen adsorption and desorption were measured to investigate the pore characteristics, namely diameter, volume, and size distributions of samples. As shown in Fig. 6, both samples exhibited type IV isotherm with an H2 hysteresis loop according to IUPAC classification.with a capillary condensation



Fig. 5. IR-spectra of a product after heat treatment at 300 °C (boehmite) and 800 °C (γ-Al₂O₃)



Fig. 6. N₂ adsorption-desorption isotherm plots of boehmite and γ -Al₂O₃ samples

step at $p/p_0 = 0.4-0.5$. It was the characteristic of a mesoporous material withthe presence of cylindrical type pores in both synthesized alumina. Arched initial curve pieces indicated a strong adsorbate-adsorbent interaction. Pore size distributions curves are shown in Fig. 7. Obtained peaks were single with narrow pore size distribution. The pore size distribution plots were uniform with one main peak in the ranges of 2–5 nm. It indicated very homogeneous mesopores by size. The average pore sizes were found as 1.7 and 3.8 nm, respectively.

Specific surface areas, S_{BET} , were 135±2 and 238±10 m²/g for boehmite and γ -Al₂O₃. Pore volumeswere around 0.38 and 0.51 cm³/g, respectively.

Thermal analysis techniques were used in the evaluation of kinetic parameters of solid-state reactions in the dehydroxylation process of bayerite powder.Al(OH)₃ decomposition to boehmitewas accompanied by the heat absorbance, that is revealed as endoeffect in DTA/DSC curves. Fig. 8 illustrated DSC curves fragments for bayerite \rightarrow boehmite transition.



Fig. 7. Pore size distribution for boehmite and γ-Al₂O₃ samples



Fig. 8. DSC curve fragments for bayerite \rightarrow boehmite transition at various heating rates of samples

These fragments differed by the heating rate during curves registration and by the extremum temperature. Peak temperatures of each endothermic curve shifted to the higher temperatures with the heating rate increase. It meant that dehydration temperature was not fixed but grew with increasing of heating rate. These data could be used to make a kinetic analysis of boehmite dehydration by Avrami equation:

$$ln\left(\frac{T_{max}^2}{h}\right) = \frac{E_a}{RT_{max}} + ln\frac{E_a}{RA'},\tag{2}$$

where T_{max} – endothermic peak temperature which related to dehydration reaction; h – heating rate, K/c; E_a – effective activation energy, J/mol; R – universal gas constant (8,314 J/mol·K); A – pre-exponential factor in Arrhenius equation:

$$k = A \exp(-E_a/RT). \tag{3}$$

- 534 -

The plot of $ln\left(\frac{T_{max}^2}{h}\right)$ versus $\frac{1}{T_{max}}$ expected to be linear with slope tga. So, the activation energy could be attained via this expression as $E_a = R \cdot tga$. Experimental and calculated data are presented in Table 1. Values of tga (16.3±0.6) and coefficient of correlation R^2 (0.975) were determined from slope of the dependence given in Fig. 9.

Table 1. Data for the effective activation energy estimation by Avrami equation

T _{max} , K	541	547	554	566	576	584	590	598
h, K/min	2	3	5	10	15	20	30	50



Fig. 9. The Avramiplotforbayerite \rightarrow boehmite transition

The effective activation energy for the partial bayerite dehydration and boehmite formation was calculated as 136 ± 5 kJ/mol. This magnitude was in accordance with the activation energy value for gibbsite \rightarrow boehmite transition which was estimated by different authors in the range of 155–159 kJ/mol [30], 108.5 kJ/mol [31], 133–142 kJ/mol [32].

Conclusion

Aluminum hydroxide as bayerite was precipitated with ammonia. The process of its thermal decomposition was complex and run in several stages.XRD patterns indicated the existence of a product up to 250 °C in an amorphous form. The boehmite represented practically the only phase in the range of 300–400 °C. At 400 °C AlOOH was decomposed to γ -Al₂O₃. No intermediate compound was found. The specific surface, volumes, and dimensions of pores for boehmite and γ -Al₂O₃were determined as 135±2 and 238±10 m²/g; 0.38 and 0.51 cm³/g; 1.7 and 3.8 nm, relatively. First, the effective activation energy for bayerite \rightarrow boehmitetransition (136±5 kJ/mol) was found by means of

non-isothermal method (by Avrami equation). It was compared with the analogous value for gibbsite \rightarrow boehmite transition.

References

1. Abyzov A. M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refractories and Industrial Ceramics 2019*. Vol. 60(1), P. 24–32.

2. Nishimura S., Ohmatsu S., Ebitani K. Selective synthesis of 3-methyl-2-cyclopentenone via intramolecular al-dol condensation of 2,5-hexanedione with γ-Al₂O₃/AlOOH nanocomposite catalyst. *Fuel Processing Technology 2019.* Vol. 196, 106185. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106185.

3. Munusamy G., Varadharajan K., Narasimhan S., Thangapandiyan U.G. Investigation of γ -AlOOH and NiWO₄-coated boehmite micro/nanostructure under UV/visible light photocatalysis. *Research on Chemical Intermediates 2018.* Vol. 44, P. 7815–7834.

4. Kaddissy J.A., Esnouf S., Saffré D., Renault J. P. Efficient hydrogen production from irradiated aluminum hydroxides. *International Journal of Hydrogen Energy 2019*. Vol. 44(7), P. 3737–3743.

5. Fornari R. Single crystals of electronic materials: growth and properties. Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2018. P. 594.

6. Yang Z., Qi C., Zheng X., Zheng J. Synthesis of Ag/γ-AlOOH nanocomposites and their application for electrochemical sensing. *Journal of Electroanalytical Chemistry 2015*. Vol. 754, P. 138–142.

7. Singh A.K., Sarkar R. High alumina castables: effect of alumina sols and distribution coefficients. *Transactions – Indian Ceramic Society 2016*. Vol 74(4), P. 225–231.

8. Tao W., Zhong H., Pan X., Wang P., Wang H., Huang L. Removal of fluoride from wastewater solution using Ce-AlOOH with oxalic acid as modification. *Journal of Hazardous Materials 2020*. Vol. 384, 121373. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121373.

9. Rahmati M., Mozafari M. Biocompatibility of alumina-based biomaterials – A review. J. Cellular Physiology, 2018, 234 (24), DOI: 10.1002/jcp.27292.

 Виноградов В.В., Дышина Г. А., Виноградов А. В., Агафонов А. В. Бычий сывороточный альбумин, энтрапированный в матрицу оксида алюминия: золь – гель синтез, свойства, термическая стабильность. Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология 2012.
 Т. 55(12), С. 3–12. [Vinogradov V. V., Dyshina G. A., Vinogradov A. V., Agafonov A. V. Bovine Serum albumin centr appedintoan alumina matrix: sol – gelsynthesis, properties, thermalstability. Chemistry and Chemical Technology 2012. Vol. 55 (12), P. 3–12. (In Russ.)]

11. Behera P.S., Bhattacharyya S. Thermal decomposition, phase evolution and morphology study of combustion synthesized alumina powder – Influence of precursor pH. *Materials Chemistry and Physics 2021*. Vol. 259, 124030. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124030

12. Li S., He H., Tao Q., Xi Y., Chen A., Ji S., Zhang C., Yang Y., Zhu J. Transformation of boehmite into 2:1 type layered aluminosilicates with different layer charges under hydrothermal conditions. *Applied Clay Science 2019*. Vol. 181, 105207. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105207.

13. Behera P.S., Sarkar R., Bhattacharyya S. Nano alumina: A review of the powder synthesis method. *Interceram – International Ceramic Review 2016*. Vol. 65, P. 10–16. https://doi.org/10.1007/BF03401148

14. Romero Toledo R., Ruíz Santoyo V., Moncada Sánchez D., Martínez Rosales M. Effect of aluminum precursor on physicochemical properties of Al₂O₃ by hydrolysis/precipitation method. *Nova Scienita 2018.* Vol. 10(20), P. 83–99. http://dx.doi.org/10.21640/ns.v10i20.1217

15. Padilla I., López-Andrés S., López-Delgado A. Effects of different raw materials in the synthesis of boehmite and γ - and α -alumina. *Journal of Chemistry 2016*. Vol. 2–3, P. 1–6. http://dx.doi. org/10.1155/2016/5353490

16. Ramili Z., Saleh R. Preparation of ordered mesoporous alumina particles via simple precipitation method. *Journal of Fundamental. Sciences 2008.* Vol. 4, P. 435–443.

17. Ruihong Z., Fen G., Yongqi H., Huanq Z. Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater 2006*. Vol. 93(1–3), P. 212–216. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.02.024

18. Parida K.M., Pradhan A.C., Das J., Sahu N. Synthesis and characterization of nano-sized porous γ-alumina by control precipitation method. *Materials Chemistry and Physics 2009*. Vol. 113(1), P. 244–248. http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.076

19. Hochepied J.-F., Ilioukhinaa O., Berger M.-H. Effect of the mixing procedure on aluminium (oxide)-hydroxideobtained by precipitation of aluminium nitrate with soda. *Materials Letters 2003*. Vol. 57(19), P. 2817–2822.http://dx.doi.org/10.1016/S0167–577X(02)01381–2

20. Тагандурдыева Н., Нараев В.Н., Постнов А.Ю., Мальцева Н.В. Получение гидроксида алюминия – байерита методом осаждения. *Известия СПбГТИ(ТУ) 2020.* 53(79), С. 17–22. https://doi.org/10.36807/1998–9849–2020–53–79–17–22. [Tagandurdyeva N., Naraev V. N., Postnov A. Yu., Maltseva N. V. Preparation of aluminum hydroxide – bayerite by precipitation method. *Izvestia SPbSTI (TU) 2020.* N. 53(79), P. 17–22. (In Russ.)]

21. Potdar H.S., Jun K.W., Bae J.W., Kim S.M., Lee Y.J. Synthesis of nano-sized porous γalumina powder via a precipitation/digestion route. *Applied Catalysis A: General 2007.* Vol. 321(2), P. 109–116.http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.055

22. Du X., Su X., Wang Y., Li J. Thermal decomposition of grinding activated bayerite. *Materials Research Bulletin 2009.* Vol. 44(3), P. 660–665. http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.06.031

23. Malki A., Mekhalif Z., Detriche S., Fonder G., Boumaza A., Djelloul A. Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR. *Journal of Solid State Chemistry* 2014. Vol. 215, P. 8–15. http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.019

24. Carstens S., Meyer R., Enke D. Towards Macroporousα-Al₂O₃ – Routes, Possibilities and Limitations. *Materials 2020*. Vol. 13(7), 1778. http://dx.doi.org/10.3390/ma13071787

25. Szczésniak B., Choma J., Jaroniec M. Facile mechanochemical synthesis of highly mesoporous γ-Al₂O₃ using boehmite. *Microporous and Mesoporous Materials 2021*. Vol. 312, 110792. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110792

26. Wang X., Liu G., Qi T., Huang W., Li X., Zhou Q., Peng Zh. Quantitative relationship between the density and structural unit of alpha alumina prepared from gibbsite and boehmite. *Ceramics International 2021.* Vol. 47(8), P. 14464–14474. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.025

27. Van Gog H. First-principles study of dehydration interfaces between diaspore and corundum, gibbsite and boehmite, and boehmite and γ -Al₂O₃: Energetic stability, interface charge effects, and dehydration defects. *Applied Surface Science 2021*. Vol. 541, 148501. https://doi.org/10.1016/j. apsusc.2020.148501

- 537 -

28. Petrakli F., Arkas M., Tsetsekou A. α-Alumina nanospheres from nano-dispersed boehmite synthesized by a wet chemical route. *Journal of the American Ceramic Society 2018*. Vol. 101, P. 3508–3519. http://dx.doi.org/10.1111/jace.15487

29. Toledo R.R., Anaya Esparza L.M., Rosales J.M.M. The role of the aluminum source on the physicochemical properties of γ-AlOOH nanoparticles. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 2020*, Vol. 39(1), P. 89–99. http://dx.doi.org/10.20450/mjcce.2020.1929

30. Redaoui D., Sahnoune F., Heraiz M., Raghdi A. Mechanism and kinetic parameters of the thermal decomposition of gibbsite Al(OH)₃ by thermogravimetric analysis. *Acta Physica Polonica A* 2017. Vol. 131(3), P. 562–565. http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.131.562

31. Zhu B., Fang B., Li X. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. *Ceramics International* 2010. Vol. 36(8), P. 2493–2498. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.07.007

32. Perić J., Krstulović R., Vućak M. Investigation of dehydroxylation of gibbsite into boehmite by DSC analysis. *Journal of Thermal Analysis 1996*. Vol. 46, P. 1339–1347. http://dx.doi.org/10.1007/BF01979247

33. Frost R.L., Kloprogge J. Th., Russell Sh.C., Szetu J. Dehydroxylation of Aluminum (Oxo) hydroxides Using Infrared Emission Spectroscopy. Part II: Boehmite. *Applied Spectroscopy* 1999. Vol. 53 (5), P. 572–582.

DOI: 10.17516/1998-2836-0261

УДК 661.832.2:544.723

Composition and Structure of Ethanol-Lignins of Coniferous and Deciduous Wood and Products of their Catalytic Telomerization with 1,3-Butadiene

Maxim A. Lutoshkin^a, Franck Rataboul^b, Laurent Djakovitch^b, Yuriy N. Malyar^{a,c} and Boris N. Kuznetsov^{a,c} ^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS Krasnoyarsk, Russian Federation ^bIRCELYON Lyon, France ^cSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.10.2021, received in revised form 15.11.2021, accepted 30.11.2021

Abstract. The composition and structure of ethanol-lignins of coniferous (abies, pine) and deciduous (aspen, birch) wood and products of their catalytic telomerization with 1,3-butadiene has been studied with use of the methods ³¹P-NMR, gel-permeation chromatography, scanning electron microscopy and elemental analysis. Data on the nature and content of hydroxyl groups in ethanol-lignins were obtained using phosphorylation of lignins with 2-chloro-4,4,5,5,-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane.The studied lignins differ from each other in the content of aliphatic, phenolic and carboxyl groups. The total content of hydroxyl groups increases in the series of ethanol-lignins: birch < aspen < pine < abies. For the modification of ethanol-lignins, the reaction of catalytic telomerization with 1,3-butadiene was used at 70 °C and 90 °C in the presence of a complex of palladium (II) diacetate with the sodium salt of triphenylphosphine trisulfate. By comparing the number of aliphatic, phenolic and carboxyl OH- groups in the initial and telomerized ethanol-lignins, it was found that only aliphatic and phenolic hydroxyl groups participate in the telomerization reaction. Telomerization of ethanol-lignins with 1,3-butadiene increases their average molecular weight and reduces polydispersity. The morphology of telomerized and initial samples of ethanol-lignins varies significantly.

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: maximsfu@yahoo.com
Keywords: ethanol-lignin, abies, pins, aspen, birch, OH-groups, content, ³¹P-NMR, catalytic telomerization, 1,3-butadiene.

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 21–13–00250), using the equipment of Krasnoyarsk Regional Research Equipment Centre of SB RAS.

Citation: Lutoshkin, M. A., Rataboul, F., Djakovitch, L., Malyar, Yu. N., Kuznetsov, B. N. Composition and structure of ethanollignins of coniferous and deciduous wood and products of their catalytic telomerization with 1,3-butadiene, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 539–551. DOI: 10.17516/1998-2836-0261

Состав и строение этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном

М. А. Лутошкин^а, Ф. Ратабоул⁶, Л. Дьякович⁶, Ю. Н. Маляр^{а,в}, Б. Н. Кузнецов^{а,в}

> ^aИнститут химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск ^бIRCELYON Lyon, France ^eСибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Методами ³¹Р-ЯМР, гель-проникающей хроматографии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа изучены состав и строение этаноллигнинов хвойной (пихта, сосна) и лиственной (осина, береза) древесин и продуктов их каталитической теломеризации 1,3-бутадиеном. Данные о природе и количестве гидроксильных групп в этаноллигнинах получены с использованием фосфорилирования лигнинов 2-хлоро-4,4,5,5,-тетраметил-1,3,2диоксафосфоланом. Изученные этаноллигнины отличаются друг от друга содержанием алифатических, фенольных и карбоксильных групп. Общее количество гидроксильных групп увеличивается в ряду этаноллигнинов: березы / осины / сосны / пихты. Для модификации свойств этаноллигнинов использована реакция каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном при 70 и 90 °С в присутствии комплекса диацетата палладия (II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина. Путем сопоставления количества алифатических, фенольных и карбоксильных ОН-групп в исходных и теломеризованных этаноллигнинах установлено, что в реакции теломеризации участвуют только алифатические и фенольные гидроксильные группы. Теломеризация этаноллигнинов 1,3-бутадиеном увеличивает их среднюю молекулярную массу и снижает полидисперсность. Морфология теломеризованных и исходных образцов этаноллигнинов существенно различается.

Ключевые слова: этаноллигнин, пихты, сосны, осины, березы, ОН-группы, содержание, ³¹Р-ЯМР, каталитическая теломеризация,1,3-бутадиен.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21–13–00250) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Лутошкин, М. А. Состав и строение этаноллигнинов хвойной и лиственной древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном / М. А. Лутошкин, Ф. Ратабоул, Л. Дьякович, Ю. Н. Маляр, Б. Н. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 539–551. DOI: 10.17516/1998-2836-0261

Введение

Огромные ресурсы возобновляемой лигниноцеллюлозной биомассы представлены древесиной, которая состоит из трех основных компонентов: целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы [1]. Традиционные технологии химической переработки древесины направлены на получение целевых продуктов преимущественно из целлюлозы, при этом лигнин остается крупнотоннажным отходом [2].

Перспективные технологии глубокой переработки древесины ориентированы на использование всех основных компонентов биомассы [3–5]. Одной из наиболее актуальных задач является разработка высокотехнологичных методов утилизации лигнина.

Лигнин – ароматический полимер, содержание которого в древесине достигает 30 мас.%. Он состоит из гваяцильных, сирингильных и гидроксифенилпропановых мономерных единиц, связанных между собой углерод-кислородными и углерод-углеродными связями. Лигнины хвойных пород в основном состоят из структур гваяцильного типа с небольшим количеством структур сирингильного и р-гидроксифенильного типов. Лигнины лиственных пород преимущественно содержат структуры сирингильного типа и небольшое количество гваяцильных компонентов.

В настоящее время исследуются различные пути переработки лигнина в ценные химические продукты, основные из них деполимеризация до мономерных соединений и химическая модификация. [7–11] Химическая модификация лигнинов используется для получения новых функциональных полимеров, например биологически активных сульфатированных лигнинов [10]. При этом предпочтение отдается использованию органосольвентных лигнинов, образующихся при получении целлюлозы в среде органических растворителей [12]. Органосольвентные лигнины в отличие от традиционных технических лигнинов не содержат серы и неорганических примесей, имеют менее конденсированную структуру и обладают повышенной реакционной способностью.

Введение новых функциональных групп в структуру органосольвентных лигнинов позволит изменять их растворимость, гидрофобность, биологическую активность и другие свойства. В частности, гидроксильные группы лигнина могут участвовать в реакциях сополимеризации (теломеризации) с непредельными легкими углеводородами, например с пропандиеном или 1,3-бутадиеном.

На примере полисахаридов (крахмала) было показано, что свойства продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном могут существенно отличаться от свойств исходных полимеров [13, 14]. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о процессах теломеризации лигнинов с диенами.

Целью настоящей работы являлось изучение состава и строения этаноллигнинов различных пород древесины и продуктов их каталитической теломеризации с 1,3-бутадиеном.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны этаноллигнины, выделенные из опилок различных видов древесины – сосны, пихты, осины, березы. Этаноллигнины получали обработкой древесных опилок 60%-ным водным раствором этанола в автоклаве при температуре 180 °C в течение 2 ч по методике [15].

Теломеризацию этаноллигнинов 1,3-бутадином проводили следующим образом.

Навеску этаноллигнина (0,35 г) растворяли в 70 мл дистиллированной воды с добавлением 0,35 г гидроксида натрия. Катализатор готовили, добавляя в приготовленный раствор этаноллигнина 69 мг натриевой соли трисульфата трифенилфосфина и 13 мг диацетата палладия. Раствор переносили в стальной реактор объемом 100 см³, после чего свободный объем заполняли аргоном или 1,3-бутадиеном. Масса бутадиена в каждом случае составляла 2,5±0,1 г. Реакцию теломеризации проводили в течении 2 ч при температурах 70 и 90 °C при интенсивном перемешивании. После завершения реакции теломеризованный лигнин осаждали из раствора 10%-ным раствором соляной кислоты. Осадок отделяли центрифугированием и промывали дистиллированной водой.

Для съемки ³¹Р-ЯМР-спектров образец (0,01–0,03 г) растворяли в смеси дейтерированных растворителей ДМФ/пиридин(1:1v/v) с добавлением циклогексанола в качестве стандарта. Для фосфорилирования образцов лигнина использовали 2–хлоро-4,4,5,5–тетраметил-1,3,2–диоксо-фосфалан, который добавляли в количестве 0,1 г (рис. 1). Также к смеси добавляли дейтерированный хлороформ.

ЯМР-спектры (включая двухмерные) были записаны при 25 °С на спектрометре Bruker AVANCEIII (600 MHz (¹H) и 155 MHz (¹³C), 240 MHz (³¹P)) Красноярского центра коллективного пользования. Концентрацию ОН-групп рассчитывали по интегральной интенсивности соответствующих областей, сравнивая их с площадью пика стандарта – циклогексанола.

Молекулярно-массовое распределение образцов определяли на многодетекторной системе GPC / SEC Agilent 1200 Infinity II с тройным детектированием: рефрактометром (PL), вискозиметром (VS) и светорассеянием (LS). Разделение проводили на двух колонках Aquagel-OH Mixed-M (300 × 7,5 мм, 8 мкм), используя хлороформ в качестве подвижной фазы. Колонку



Рис. 1. Фосфорилирование лигнинов

Fig. 1. Phosphorylation of lignins

- 542 -

калибровали по стандартам полиэтиленгликоля (Agilent, Санта-Клара, Калифорния, США). Скорость потока элюента составляла 1 мл / мин, а объем пробы – 100 мкл. Перед анализом образцы растворяли в подвижной фазе (1 мг / мл) и фильтровали через гидрофильный мембранный фильтр из PTFE0,22 мкм (Agilent). Сбор и обработка данных выполнялись с помощью программного обеспечения Agilent GPC / SEC MDS.

Элементный анализ лигнинов выполнен на элементном анализаторе FlashEA-1112 (ThermoQuest, Италия).

Результаты и обсуждение

Определение содержания гидроксильных групп в этаноллигнинах

Данные элементного анализа древесных этаноллигнинов приведены в табл. 1.

В структуре лигнина содержатся разнообразные ОН-группы, способные участвовать в реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном. С использованием метода ³¹Р-ЯМР установлена природа и содержание различных гидроксильных групп в этаноллигнинах лиственной и хвойной древесины.

Таблица 1. Элементный	состав древес	ных этаноллигнинов*
-----------------------	---------------	---------------------

Этаноллигнин	С (%, мас.)	Н (%, мас.)	О _{dif} (%, мас.)
Пихты	66,34	5,94	27,54
Сосны	65,28	6,06	29,49
Осины	63,01	6,26	30,73
Березы	63,62	6,04	30,34

Table 1. Elemental composition of wood ethanol-lignins*

* - содержание кислорода рассчитано по разнице.

Интегрирование площадей пиков в ЯМР-спектре позволяет дифференцировать различные типы ОН-групп и рассчитывать их содержание в этаноллигнинах. Типичный ³¹Р-ЯМР-спектр изображен на рис. 2.

В спектре можно выделить несколько областей, соответствующих различным ОН-группам: область от 150 до 145,5 ppm соответствует алифатическим ОН-группам, пик при 139 ppm принадлежит циклогексанолу, используемому в качестве стандарта, область при 144,7–136,6 ppm соответствует фенольным ОН-группам, при 133,6–136,6 – карбоксильным группам [16]. Информация о соответствии различных областей в ³¹Р-ЯМР-спектрах этаноллигнинов различным видам связей приведена в табл. 2.

Интегрирование этих областей с учетом концентрации стандарта (циклогексанола) позволяет вычислить содержание в этаноллигнинах основных типов гидроксильных групп: алифатических (спиртовых), фенольных и карбоксильных. Фенольные группы в свою очередь могут быть дифференцированы на некоторые подтипы (–β-5, –4-O-5, –5–5 связи). Также в ЯМР-спектрах могут быть выделены гваяцильные и катехильные группы. В табл. 3 приведены данные о содержании различных фракционных групп в этаноллигнинах.



Рис. 2. ³¹Р-ЯМР-спектр этаноллигнина пихты Fig. 2. ³¹Р-NMR spectrum of abies ethanol-lignin

Таблица 2. Соответствие областей в ³¹Р-ЯМР-спектрах лигнина различным видам связей Table 2. Correspondence of regions in the lignin ³¹Р-NMR spectra to different types of bonds

Тип ОН-групп	Интервал, ррт
Алифатические	150,0–145,5
Фенольные	144,7–136,6
Пара-ОН-фенольные и гваяцильные	137,3–140,0
С5 замещенные, включая:	140,0–144,7
-β-5	142,8–144,7
-4-O-5	141,7–142,8
-5-5	140,2–141,7
Гваяцильные	139,0-140,0
Катехильные	138,0–139,0
Пара-гидрокси-фенольные	138,0–137,3
Карбоксильные	133,6–136,6

Исследуемые этаноллигнины содержат от 6,1 до 5,5 ммоль ОН-групп на 1 г полимера. Фенольные гидроксогруппы вносят наибольший вклад в общее содержание ОН-групп для всех изучаемых этаноллигнинов. Максимальное содержание ОН-групп наблюдается для этаноллигнина пихты, минимальное – для этаноллигнина березы. Общее количествоОН-групп увеличивается в ряду этаноллигнинов: березы<осины<сосны<пихты.

	,			
Turdyurgunous a muy proving		Этанолл	ІИГНИНЫ	
типфункциональных групп	пихты сосны		осины	березы
Алифатические	2,27±0,03	2,53±0,17	$2,3 \pm 0,2$	1,77±0,11
Фенольные-ОН	3,45±0,05	2,88±0,08	2,8 ±0,2	3,29±0,02
С5-замещенные, включая:	0,81±0,02	0,74±0,02	1,9±0,1	2,18±0,02
-β-5	0,15±0,03	0,11±0,01	0,17±0,02	0,16±0,02
-4-O-5	0,19±0,01	0,164±0,005	0,36±0,02	0,66±0,10
-5-5	0,39±0,01	0,36±0,02	1,3±0,1	1,3±0,1
Гваяцильные	0,415±0,002	0,36±0,01	0,18±0,01	0,22±0,03
Катехильные	1,5±0,1	1,6±0,1	0,61±0,01	0,72±0,03
Пара-гидрокси – фенольные	0,44±0,04	0,13±0,01	0,23±0,01	0,14±0,01
Карбоксильные	0,33±0,01	0,29±0,01	0,48±0,02	0,40±0,01

Таблица 3. Содержание различных ОН-групп в этаноллигнинах (ммоль/г) Table 3. Content of different OH-groups in ethanol-lignins (mmol/g)

Изучение термической устойчивости растворенных этаноллигнинов

Проведена серия экспериментов по изучению термической устойчивости этаноллигнинов в водно-щелочной среде в отсутствие и в присутствии катализатора теломеризации (комплекс диацетатапалладия(II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина). Для этого проведено сопоставление содержания различных гидроксильных групп в исходных и термообработанных этаноллигнинах (табл. 4).

Практически для всех термообработанных образцов наблюдается снижение содержания алифатическихи фенольных ОН-групп и возрастание концентрации карбоксильных групп после выдержки исходных этаноллигнинов в водно-щелочной среде при температурах 70 и 90 °С. Следует отметить, что минимальным изменениям при термообработке подвергается этаноллигнин березы.

Результаты изучения термической устойчивости растворенных этаноллигнинов свидетельствуют о сохранении достаточного количества ОН-групп, способных участвовать в реакции теломеризации с 1,3-бутадиеном при температурах 70 и 90 °С.

Изучение теломеризации этаноллигнинов с 1,3-бутадиеном

О протекании реакции теломеризации судили по содержанию гидроксильных групп в исходных этаноллигнинах и продуктах их теломеризации.

Как следует из полученных результатов (табл. 5), содержание алифатических, фенольных и карбоксильных ОН-групп в исходных и теломеризованных этаноллигнинах может существенно различаться.

По сравнению с исходными этаноллигнинами пихты и осины продукты их теломеризации содержат меньше алифатических и фенольных ОН-групп. При теломеризации этаноллигнина сосны содержание этих групп мало изменяется, а в случае этаноллигнина березы может возрастать. Содержание карбоксильных групп в продуктах теломеризации всех видов этаноллигнинов больше, чем в исходных этаноллигнинах. На содержание различных видов ОН-групп

Таблица 4. Содержание ОН-групп в этаноллигнинах после их выдержки в растворе 2 % NaOH при 70 и 90 °C (ммоль/г)

Table 4. Content of OH-groups in ethanol-lignins after their exposure in a solution of 2 % NaOH at 70 and 90 °C (mmol/g)

		Этаноллиг	`НИН ПИХТЫ		
Гидроксильные группы	В отсутствие (± 0	катализатора ,05)	В присутствии (± 0	и катализатора ,05)	Исходный этаноллигнин
	70	90	70	90	-
Алифатические	1,75	1,76	1,69	1,62	$2,27 \pm 0,03$
Фенольные	3,50	2,63	2,82	2,36	$3,45 \pm 0,05$
Карбоксильные	0,58	0,55	0,54	0,65	0,33 ± 0,01
Всего	5,83	4,94	5,05	4,63	$6,10 \pm 0,05$
		Этанолли	тнин сосны		
Гидроксильные группы В отсутствие катализатора (± 0,05) В присутствии катализатора (± 0,05)			и катализатора ,05)	Исходный этаноллигнин	
	70	90	70	90	-
Алифатические	1,90	2,19	1,83	2,36	2,53±0,17
Фенольные	2,44	3,20	3,27	3,31	2,88±0,08
Карбоксильные	0,52	0,68	0,43	0,62	0,29±0,01
Всего	4,85	6,07	5,53	6,28	5,70±0,23
		Этаноллиг	тин осины		
Гидроксильные группы	В отсутствие (± 0	катализатора ,05)	В присутствии (± 0	и катализатора ,05)	Исходный этаноллигнин
	70	90	70	90	-
Алифатические	1,96	1,68	1,94	1,66	$2,30 \pm 0,2$
Фенольные	1,92	1,90	2,21	2,69	$2,80 \pm 0,2$
Карбоксильные	0,74	0,54	0,68	0,60	$0,\!48 \pm 0,\!02$
Всего	4,60	4,10	4,80	4,95	5,60 ± 0,3
		Этаноллиг	нин березы		
Гидроксильные группы	В отсутствие (± 0	катализатора ,05)	В присутствии (± 0	и катализатора ,05)	Исходный этаноллигнин
	70	90	70	90	-
Алифатические	1,92	1,55	1,88	2,17	1,77±0,11
Фенольные	3,30	3,42	2,93	3,28	3,29±0,02
Карбоксильные	0,76	0,72	0,72	0,86	0,40±0,01
Всего	5,98	5,69	5,54	6,31	5,46±0,12

в теломеризованных этаноллигнинах оказывает влияние и температура реакции теломеризации (табл. 5). Так, продукт теломеризации этаноллигнина березы при 90 °C содержит больше алифатических и фенольных ОН-групп (2,48 и 4,15 ммоль/г), чем исходный этаноллигнин (1,77 и 3,29 ммоль/г), причем их содержание существенно уменьшается (до 1,89 и 2,79 ммоль/г) при снижении температуры теломеризации до 70 °C. Повышение количества ОН-групп в продуктах теломеризации этаноллигнина березы при 90 °C может быть связано с протеканием реакции гидролиза эфирных связей лигнина в водно-щелочной среде.

Этаноллигнин пихты						
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломе	еризации (±0,02)			
T, °C	-	70 90				
Алифатические	$2,27 \pm 0,03$	1,95	1,82			
Фенольные	$3,45 \pm 0,05$	2,17	3,05			
Карбоксильные	0,33 ± 0,01	0,59	0,80			
Всего	6,10 ± 0,05	4,71	5,67			
Этаноллигнин сосны						
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломе	еризации (±0,02)			
T, °C	-	70	90			
Алифатические	2,53±0,17	2,16	2,43			
Фенольные	2,88±0,08	2,61	2,86			
Карбоксильные	0,29±0,01	0,53	0,67			
Всего	5,70±0,23 5,30 5,96					
	Этаноллиг	нин осины				
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломе	еризации (±0,02)			
T, °C	-	70	90			
Алифатические	$2,30 \pm 0,20$	1,13	1,69			
Фенольные	$2,80 \pm 0,20$	0,92	1,41			
Карбоксильные	$0,\!48 \pm 0,\!02$	0,49	0,51			
Всего	5,60 ± 0,30	2,50	3,60			
	Этаноллиг	нин березы				
Параметры	Исходный этаноллигнин	Продукт теломе	ризации (± 0,02)			
T, °C	-	70	90			
Алифатические	1,77±0,11	1,89	2,48			
Фенольные	3,29±0,02	2,79	4,15			
Карбоксильные	0,40±0,01	0,69	0,55			
Всего	5,46±0,12	5,37	7,18			

Таблица 5. Содержание различных ОН-групп в исходных и теломеризованных этаноллигнинах (ммоль/г) Table 5. Content of different OH-groups in the initial and telomerized ethanol-lignins (mmol/g)

Методом гель-проникающей хроматографии изучено молекулярно-массовое распределение (MMP) исходных и теломеризованных этаноллигнинов пихты и осины (рис. 3). Таблица 6 содержит данные о средних молекулярных массах и полидисперсности образцов исходных и теломеризованных этаноллигнинов. В случае теломеризованных этаноллигнинов пихты и осины наблюдается увеличение средней молекулярной массы и снижение полидисперсности по сравнению с исходными этаноллигнинами. Также в случае теломеризованных этаноллигнинов наблюдается исчезновение пика низкомолекулярной фракции, присутствующего на кривых MMP исходных этаноллигнинов.

Отсутствие низкомолекулярных фракций в теломеризованных этаноллигнинах может свидетельствовать о «сшивании» макромолекул лигнина между собой через присоединившиеся молекулы 1,3-бутадиена, что приводит к увеличению их молекулярной массы. Кривые



Рис. 3. Кривые молекулярно-массового распределения для этаноллигнинов пихты (1 – до, 2 – после теломеризации) и осины(3 – до, 4 – после теломеризации)

Fig. 3. Molecular mass distribution curves for abies ethanol-lignin (1 - before, 2 - after telomerization) and foraspen ethanol-lignin (3 - before, 4 - after telomerization)

Таблица 6. Средние молекулярные массы (Mn, Mw) и полидисперсность (D) исходных и теломеризованных этаноллигнинов

Table 6. Average molecular mass (Mn, Mw) and polydispersity (D) of the initial and telomerized ethanol-lignins

Образец	Mn (Da)	Mw (Da)	D
Этаноллигнин пихты (исходный)	950	1830	1,95
Этаноллигнин пихты (после теломеризации)	1350	2320	1,73
Этаноллигнин осины (исходный)	1104	1436	1,50
Этаноллигнин осины (после теломеризации)	1583	2480	1,32

молекулярно-массового распределения теломеризованных этаноллигнинов сосны и березы не удалось получить из-за малой растворимости этих лигнинов в элюенте.

Данные о морфологии исходного и теломеризованного этаноллигнина пихты получены методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4).

В процессе теломеризации этаноллигнина с 1,3-бутадиеном существенно изменяется его морфология, а именно его изначально аморфная структура трансформируется в более пористую и более четко фрагментированную. Аналогичная картина наблюдается и при теломеризации этаноллигнинов сосны, осины и березы.



Рис. 4. СЭМ-изображения исходного (А) и теломеризованного (В) этаноллигнина пихты Fig. 4. SEM images of initial (A) and telomerized (B) abiesethanol-lignin

Заключение

Методами ³¹Р-ЯМР, гель-проникающей хромотографии и сканирующей электронной микроскопии охарактеризованы этаноллигнины, выделенные из древесины пихты, сосны, осины и березы.

По данным ЯМР, изученные этаноллигнины отличаются друг от друга содержанием различных функциональных групп. Однако общее содержание в них алифтических, фенольных и карбоксильных групп различается незначительно (5,46–6,10 ммоль/г).

Этаноллигнины были модифицированы теломеризацией 1,3-бутадиеном при 70 и 90 °C в присутствии катализатора – комплекса диацетата Pd(II) с натриевой солью трисульфата трифенилфосфина. Холостыми экспериментами в атмосфере аргона установлено, что при этих температурах происходит снижение в растворенных этаноллигнинах содержания алифатических и фенольных гидроксильных групп и возрастание количества карбоксильных ОН-групп, однако их общее содержание мало изменяется.

Сопоставление содержания различных ОН-групп в исходных этаноллигнинах и в продуктах их теломеризации показало, что в реакции теломеризации участвуют алифатические и фенольные гидроксильные группы.

Методом гель-проникающей хромотографии установлено, что в случае теломеризованных этаноллигнинов пихты и осины наблюдается увеличение средней молекулярной массы и снижение полидисперсности по сравнению с исходными этаноллигнинами.

По данным сканирующей электронной микроскопии, изначально аморфная структура этаноллигнинов трансформируется при теломеризации в более пористую и более четко фрагментированную.

Теломеризованные этаноллигнины являются более гидрофобными по сравнению с исходными и имеют перспективы использования в качестве сорбентов, гидроизоляционных материалов, в косметической промышленности, при получении композитных материалов.

- 549 -

Список литературы / References

1. Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. Synthesis of supported palladium catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2001. Vol. 173(1). P. 75–98.

2. Rowell R. M. Handbook of wood chemistry and wood composites. Madison: CRC Press, Boca Raton, 2012. 592 p.

3. Sixta H. Handbook of pulp, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2006. 1352 p.

4. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Levdansky V. A., Ivanchenko N. M., Pestunov A. V., Djakovitch L., Pinel C. Green biorefinery of larch wood biomass to obtain the bioactive compounds, functional polymers and nanoporous materials. *Wood Science and Technology*. 2018. Vol. 52. P. 1377–1394.

5. Van den Bosch S., Schutyser W., Vanholme R., Drissen T., Koelewijn S. F., Renders T., De Meester B., Huijgen W.J.J., Dehaen W., Courtin C. M., Lagrain B., Boerjan W., Sels B. F. Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy Environ Sci.* 2015. Vol. 8. P. 1748–1763.

6. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Yatsenkova O.V., Djakovitch L., Rataboul F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass. *Catalysis Today.* 2021. Vol. 375. P. 132–144.

7. Heithes Ed. C., Dimmel D.R. Schemidt. Lignin and Lignans. Adwances in Chemistry, CRS Press, Taylor and Francis Group. 2010. 651 p.

8. Xu C., Arancon R. A.D., Labidi J., Luque R. Lignin depolymerisation strategies: towards valuable chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. P. 7485–7500.

9. Li C., Zhao X., Wang A., Huber G. W., Zhang T., Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115. P. 11559–11624.

10. Schutyser W., RendersT., Van den Bosch S., Koelewijn S.F, Beckham G. T., Sels B. F. Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading. *Chemical Society Reviews*. 2018. V. 47 (3). P. 852–908.

11. Kuznetsov B. N., Vasilyeva N. Yu., Kazachenko A. S., Levdansky V. A., Kondrasenko A. A., Malyar Yu.N., Skvortsova G. P., Lutoshkin M. A. Optimization of the process of abies ethanol lignin sulfation by sulfamic acid – urea mixture in 1,4-dioxane medium. *Wood Science and Technology*. 2020. Vol. 54. P. 365–38.

12. Stephanie Laurichesse, Luc Averous. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39(7). P. 1266–1290.

 Johansson A., Aaltonen O., Ylinen P. Organosolv pulping – methods and pulp properties. Biomass. 1987. Vol 13(1). P. 45–65.

14. Sandrine Bouquillion, Jacques Muzart, Catherine Pinel, Franck Rataboul; Palladiumcatalyzed telomerization of butadiene with polyols from mono to polysaccharies. *Top Curr Chem.* 2010. Vol. 295, P. 93–119.

15. Julien Mesnager, Claude Quettier, Anne Lambin, Frank Rataboul, Alain Perrard and Catrine Pinel. Telomerization of butadiene with starch in water: role of the surfractants. *Green Chemistry.* 2010. Vol. 12. P. 475–482

16. Kazachenko A. S., Baryshnikov S. V., Chudina A. I., Malyar Yu.N., Sychev V. V., Taran O. P., Dyakovich L., Kuznetsov B.N Hydrogenation of wood and ethanolignins with molecular oxygen in

supercritical ethanol on a bifunctional catalyst Ru/C. *Chemistry of plant raw materials.* 2019. Vol. 12(4). P. 15–26.

17. Yunqiao Pu, Shilin Cao and Arthur J. Ragauskas. Application of quantitative ³¹P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization. *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4, P. 3154–3166.

 \sim \sim

DOI: 10.17516/1998-2836-0262

УДК 541.138: 547.484.451

Electrochemical Study of the Reduction of Levulinic Acid in Acetonitrile on Various Electrodes

Galina V. Burmakina^{*a}, Dmitry V. Zimonin^{a,b}, Victor V. Verpekin^a and Anatoly I. Rubaylo^{a,b}

^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS Krasnoyarsk, Russian Federation ^bSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 15.11.2021, received in revised form 20.11.2021, accepted 03.12.2021

Abstract. The reduction of levulinic acid by electrochemical methods in acetonitrile with or without proton donor on platinum, rhodium, glassy carbon, dropping mercury, iron, copper and lead electrodes were studied. The reduction of levulinic acid was shown to depend on the nature of electrode material and to proceed according to either electrocatalytic or electrochemical mechanisms.

Keywords: electrochemistry, levulinic acid, reduction, platinum, rhodium, glassy carbon, mercury drop, iron, copper and lead electrodes, acetonitrile, γ -valerolactone, valeric acid.

Acknowledgment. This work was conducted within the framework of the budget project 0287–2021–0012 for Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Burmakina, G. V., Zimonin, D. V., Verpekin, V. V., Rubaylo, A. I. Electrochemical study of the reduction of levulinic acid in acetonitrile on various electrodes, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 552–560. DOI: 10.17516/1998-2836-0262

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: bgvicct@gmail.com, bgv@akadem.ru

Электрохимическое изучение восстановления левулиновой кислоты в ацетонитриле на различных электродах

Г.В. Бурмакина^а, Д.В. Зимонин^{а,6}, В.В. Верпекин^а, А.И. Рубайло^{а,6} ^аИнститут химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск ⁶Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Электрохимическими методами изучено восстановление левулиновой кислоты в безводном ацетонитриле и ацетонитриле с добавлением донора протонов на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, ртутном капельном, железном, медном и свинцовом электродах. Показано, что восстановление левулиновой кислоты в зависимости от природы материала электрода может протекать как по электрокаталитическому (на Pt, Rh и CУ), так и электрохимическому (на Fe, Cu, Pb) механизму.

Ключевые слова: электрохимия, левулиновая кислота, восстановление, платиновый, родиевый, стеклоуглеродный, ртутный капельный, железный, медный и свинцовый электроды, ацетонитрил, у-валеролактон, валериановая кислота.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012).

Цитирование: Бурмакина, Г.В. Электрохимическое изучение восстановления левулиновой кислоты в ацетонитриле на различных электродах / Г.В. Бурмакина, Д.В. Зимонин, В.В. Верпекин, А.И. Рубайло // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 552–560. DOI: 10.17516/1998-2836-0262

Введение

Левулиновая кислота (ЛК) является одним из основных продуктов кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы. Благодаря наличию в молекуле двух реакционноспособных центров (кето- и карбоксильной групп), левулиновая кислота – перспективный прекурсор для синтеза ценных химических веществ и высокоэнергетических жидких топлив [1–4]. Большинство методов ее превращений основаны на гомогенных и гетерогенных каталитических процессах гидрирования [5–13]. Такие процессы протекают в атмосфере водорода при высоких температуре и давлении с использованием катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Альтернативным путем выступает электрохимический синтез, преимуществом которого является возможность проведения реакций при температуре окружающей среды и атмосферном давлении на различных электродных

- 553 -

материалах [1, 14–19]. Однако количество работ по электрохимической конверсии левулиновой кислоты незначительно.

Электрохимические редокс-превращения левулиновой кислоты с образованием валериановой кислоты, γ-валеролактона, н-октана, 2,7-октандиона, 4-гидрокси-2-бутанона, 3-бутен-2-она, 1-бутанола, 1,3-бутандиола изучены в работах [1, 14–19]. Показано, что в кислых (0,5 М H₂SO₄) водных растворах электрохимическое восстановление ЛК на свинцовом электроде приводит к образованию валериановой кислоты; на медном, железном и никелевом катодах, в зависимости от условий электролиза – валериановой кислоты и γ-валеролактона, на углеродном – γ-валеролактона. В щелочных (1 М NaOH) водных растворах восстановление левулиновой кислоты на Fe- и Pb-электродах протекает с образованием γ-валеролактона. Электрохимическая конверсия ЛК в н-октан и 5-ацетил-2,9-декандион в метаноле, водном и метанол-вода растворах изучена в работах [17, 18]. Установлено влияние состава электролита и природы электродных материалов на редокс-превращения ЛК [1, 14–18]. Таким образом, большинство исследований электрохимических реакций ЛК проведено в водных и водноспиртовых растворах [1, 14–18]. В то же время, как было показано в работе [20], использование органических растворителей позволяет изучать редокс-свойства ЛК в более широкой области потенциалов.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния материала рабочего электрода: платинового, родиевого, стеклоуглеродного, ртутного капельного, железного, медного и свинцового, на электрохимическое восстановление левулиновой кислоты в безводном ацетонитриле и ацетонитриле с добавлением донора протонов.

Экспериментальная часть

Электрохимические измерения свежеприготовленных растворов левулиновой кислоты (Sigma Aldrich) в ацетонитриле (MeCN [Me = CH_3], осч) проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М тетраэтиламмоний тетрафторборат (Et_4NBF_4 [$Et = C_2H_5$]), донора протонов – раствор комплекса тетрафторборной кислоты с диэтиловым эфиром $HBF_4 \cdot Et_2O^1$ (Sigma Aldrich) в ацетонитриле, который применяется в органических растворителях с фоновым электролитом, содержащим анион [BF₄]⁻. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) и полярограммы регистрировали на потенциостате IPC-Pro M (ООО НТФ «Вольта», Санкт-Петербург, Россия). В качестве рабочих электродов использовали: платиновый (d = 1 мм) и стеклоуглеродный (СУ) (d = 5 мм) электроды в тефлоновых корпусах (d = 10 мм), родиевый (S = 35 мм²), железный (S = 20 мм²), медный (S = 15 мм²), свинцовый (S = 50 мм²) электроды в стеклянных обоймах и ртутный капельный электрод (р. к. э.). Электродом сравнения служила платиновая спираль, соединенная с ячейкой электролитическим мостом, заполненным фоновым электролитом, через капилляр Луггина, вспомогательным – платиновая спираль, помещенная в стеклянную трубку с пористым фильтром. Число электронов, участвующих в каждой редокс-стадии, определяли сравнением высот волн исследуемых соединений с высотой волны обратимого одноэлектронного редокс-перехода ферроцен – ферроцений.

Далее HBF₄.

Результаты и обсуждение

Электрохимическое восстановление левулиновой кислоты в ацетонитриле на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, железном, медном, свинцовом и ртутном капельном электродах изучено методами циклической вольтамперометрии и классической полярографии. Для исследования влияния протонов на восстановление ЛК изучено ее электрохимическое поведение с добавлением тетрафторборной кислоты, а также HBF₄ в ацетонитриле. Электрохимические характеристики восстановления левулиновой, тетрафторборной кислот и их смеси (1:1) в ацетонитриле приведены в таблице, циклические вольтамперограммы ЛК на различных электродах – на рис. 1.

Восстановление левулиновой кислоты в ацетонитриле на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, медном электродах протекает в одну двухэлектронную стадию (табл., рис. 1*6*d), на р. к. э. – в две последовательные одноэлектронные стадии (табл., рис. 1*е*). На свинцовом электроде волна восстановления ЛК практически сливается с восстановлением фонового электролита (табл., рис. 1*а*). Значения потенциалов восстановления ЛК зависят от материала электрода и смещаются в анодную область в ряду: СУ < р. к. э. < Rh < Pt < Cu < Pb (табл., рис. 1). Таким образом, как и следовало ожидать, на электрохимическое поведение ЛК в ацетонитриле сильно влияет природа материала рабочего электрода.

Известно [21, 22], что при восстановлении соединений в протонных или апротонных растворителях с добавлением Н⁺ значительное влияние на образование конечных продуктов ока-

Таблица.	Электрохимические	характеристики	восстановления	левулиновой,	тетрафторборной	кислот
и их смес	и (1:1) на различных :	электродах (МеС)	N, 0.1 M Et ₄ NBF ₄ ,	C = 4 MM, V =	= 25 мB/с, отн. Pt)	

Table	Electrochemical	characteristics of	of the reduction	of levulinic,	tetrafluorobori	c acids and	their mixtur	es (1:1)
on va	rious electrodes (MeCN, 0.1M Et.	$_4NBF_4, C = 4 m$	M, scan rate	25 mV/s, vs Pt)		

AUTOR	E _{1/2} , B (n)				
Электрод	ЛК	$\mathrm{HBF_4}^{\mathrm{a}}$	ЛК + HBF ₄ (1:1)		
Платиновый	-1.20(2)	-0.42(1) -0.65(1) -1.25(<1)	-0.25(1) -0.43(1) -1.41(2)		
Родиевый	-1.49(2)	-0.27(1) -0.72(<1)	-0.50(1) -0.90(1) -1.64(2)		
Стеклоуглеродный	-2.20(2)	-1.41(1) -1.81(1)	-1.41(1) -1.81(1) -2.41(2)		
Р.к.э.	-2.17(1) -2.66(1)				
Железный	_	-1.39(1)	-0.93(1) -1.00(<<1) -1.10(<<1)		
Медный	-0.98(2)	-0.95(1) -1.25(<1)	-0.90(2) -1.24(<1)		
Свинцовый	-0.766	$ \begin{array}{c} -0.70(1) \\ (-0.65^6) \end{array} $	-0.66(1)		

Примечание: n – число электронов, участвующих в электрохимической стадии (знак «<» означает, что высота волны исследуемого соединения меньше, чем высота одноэлектронной волны); а) HBF₄-Et₂O; б) начало волны восстановления.



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ЛК на (а) Pb, (б) Cu, (в) Rh, (г) Pt, (д) CУ, (е) р. к. э. электродах (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 мM, V = 25 мB/c, отн. Pt)

Fig. 1. Cyclic voltammograms of the LA on (a) Pb, (b) Cu, (b) Rh, (r) Pt, (α) GC, (e) DME electrodes (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 mM, scan rate 25 mV/s, vs Pt)

зывает перенапряжение водорода – изменение значения потенциала пары 2H⁺/H₂ при замене стандартного платинированного электрода другим электродом. Перенапряжение определяет, насколько отрицательным может быть значение потенциала, при котором еще не происходит восстановления среды – процесса, конкурирующего с восстановлением исходного соединения.

Реакция электрохимического выделения водорода является многостадийным процессом и в зависимости от условий (среда, материал электрода) может протекать по различным механизмам. Общепринятая в литературе схема восстановления H⁺ до молекулярного водорода в протонных растворителях включает следующие основные стадии [21, 22]:

$$H_{(a,c)} + H^+_{conb} + e \iff H_{2(a,c)}$$
 3-я стадия

Считается, что восстановление протонов начинается с их разряда на поверхности катода с образованием адсорбированных атомов водорода (1-я стадия). В дальнейшем, в случае электродов с низким перенапряжением водорода, происходит их значительная адсорбция на электродной поверхности с последующей рекомбинацей до молекулярного водорода (2-я стадия). На электродах с высоким перенапряжением водорода предпочтительнее протекает реакция взаимодействия атомарного водорода, адсорбированного на поверхности катода, с Н⁺, присутствующим в растворе, и присоединением электрона (3-я стадия). На 4-й стадии происходит десорбция адсорбированного на поверхности водорода [21, 22].

Для исследования влияния H⁺ на процесс восстановления ЛК в ацетонитриле на различных электродных материалах изучено электрохимическое поведение тетрафторборной и левулиновой кислот, а также ЛК с добавлением HBF₄ в ацетонитриле. На рис. 2 и 3 приведены их циклические вольтамперограммы.

Как видно из данных рис. 2 и таблицы, для HBF_4 на изученных электродах наблюдается различное количество стадий восстановления, в основном, две (табл., рис. 2*б, г, е*), что согласуется с известным механизмом восстановления H^+ до водорода. На Pt-электроде, в отличие от других изученных электродов, наблюдается третья стадия восстановления (табл., рис. 2*д*), значения потенциала которой совпадает с $E_{1/2}$ восстановления Et_2O , что свидетельствует о том, что третья стадия соответствует восстановлению диэтилового эфира. Значения потенциалов восстановления HBF_4 в зависимости от материала электрода смещаются в анодную область в ряду: CY < Fe < Cu < Pb < Pt < Rh.

Восстановление левулиновой кислоты в ацетонитриле с добавлением донора протонов (HBF₄) на инертных Pt-, Rh- и CУ-электродах протекает в три стадии, причем значения потенциалов первых двух одноэлектронных стадий близки к $E_{1/2}$ восстановления HBF₄, а третьей двухэлектронной – к $E_{1/2}$ восстановления ЛК (табл., рис. 3, Iб). Восстановление H⁺ на Pt-, Rhэлектродах протекает при более низких значениях потенциалов (низком водородном перенапряжении), а на CV – достаточно высоких (табл.), но в обоих случаях разница между потенциалами восстановления протонов и левулиновой кислоты большая. Такое электрохимическое поведение свидетельствует о том, что на этих электродах наблюдается одинаковый механизм восстановления ЛК. Вначале восстанавливаются H⁺, далее при значительно более отрицательных значениях потенциалов – левулиновая кислота. На неинертных Fe-, Cu-, Pb-электродах



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы HBF₄ на (a) Pb, (б) Cu, (в) Fe, (г) Rh, (д) Pt, (е) CV электродах (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 мM, V = 25 мB/c, отн. Pt)

Fig. 2. Cyclic voltammograms of the HBF₄ on (a) Pb, (b) Cu, (b) Fe, (r) Rh, (d) Pt, (e) GC electrodes (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 mM, scan rate 25 mV/s, vs Pt)

- 557 -



Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) ЛК и (б) ЛК + HBF₄ (1:1) на I – Rh и II – Cu электродах (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 мM, V = 25 мB/c, отн. Pt)

Fig. 3. Cyclic voltammograms of (a) LA and (6) LA + HBF₄ (1:1) on I – Rh and II – Cu electrodes (MeCN, 0.1 M Et₄NBF₄, C = 4 mM, scan rate 25 mV/s, vs Pt)

значения потенциалов восстановления ЛК и протонов близки, а в случае Си и Рb практически совпадают (табл., рис. 3, Пб).

Таким образом, на Pt-, Rh- и СУ-электродах вначале происходит восстановление H⁺ до атомарного водорода, далее – левулиновой кислоты (табл., рис. 3, I δ). Следовательно, можно предположить, что на таких электродах может протекать реакция электрокаталитического восстановления ЛК водородом, адсорбированным на поверхности электрода. Ранее показано [20], что на платиновом электроде двухэлектронное восстановление ЛК в ацетонитриле приводит к образованию γ -валеролактона. Аналогичное электрохимическое поведение ЛК наблюдается на Rh- и СУ-электродах. На неинертных Fe-, Cu-, Pb-электродах с высоким перенапряжением водорода близость значений потенциалов восстановления H⁺ и ЛК (табл., рис. 3, II δ) и, как следствие, возможное перекрывание их волн могут приводить к более глубокому восстановлению ЛК.

Как было показано в работах [15, 16], только на Pb-электроде в 0,5 М водном растворе H₂SO₄ и при высоком значении потенциала рабочего электрода –1,8 В основным продуктом электрохимического восстановления ЛК является валериановая кислота (рис. 4, путь 2), на Fe-, Cu-, Ni-электродах гидрирование левулиновой кислоты приводит к образованию валериановой кислоты и γ-валеролактона, а на углеродном – основной продукт γ-валеролактон (рис. 4, путь 1).

Таким образом, на основании полученных в работе и известных данных можно предположить, что восстановление левулиновой кислоты в зависимости от материала рабочих электродов протекает по двум различным механизмам. На инертных (Pt, Rh и CУ) электродах вначале происходит разрядка протонов с образованием адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода, который, накапливаясь на поверхности электрода, является гидрирующим агентом. Процесс восстановления ЛК на таких электродах протекает как электрокаталитическая реакция, подобная хорошо известной реакции каталитического гидрирования, с образованием 4-гидроксивалериановой кислоты, которая слабее адсорбируется на поверхности электрода, чем ЛК, и в дальнейшем быстро дегидратируется до γ-валеролактона. На неинертных (Fe,



Рис. 4. Восстановление ЛК в присутствии протонов Fig. 4. Reduction of LA in the presence of protons

Cu, Pb) электродах с высоким перенапряжением водорода вначале происходит восстановление левулиновой кислоты и продуктов ее протонирования, затем протонов или практически одновременная их разрядка на поверхности катода, дальнейшие электрохимические превращения которых приводят к образованию продуктов более глубокого восстановления ЛК, в том числе и валериановой кислоты, т. е. восстановление ЛК на таких электродах протекает как электрохимический процесс.

Список литературы / References

1. Prabhu P., Wan Y., Lee J.-M. Electrochemical Conversion of Biomass Derived Products into High-Value Chemicals. *Matter 2020*. Vol. 3, P. 1162–1177.

2. Bozell J. J., Moens L., Elliott D. C., Wang Y., Neuenscwander G. G., Fitzpatrick S. W., Bilski R. J., Jarnefeld J. L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling 2000.* Vol. 28(3–4), P. 227–239.

3. Bozell J. J., Petersen G. R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy's «Top 10» revisited. *Green Chem.* 2010. Vol. 12, P. 539–554.

4. Serrano-Ruiz J.C., Wang D., Dumesic J.A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone. *Green Chem. 2010.* Vol. 12, P. 574–577.

5. Mitta H., Seelam P.K., Raghava Chary K.V., Mutyala S., Boddula R., Inamuddin, Asiri A.M. Efficient vapor-phase selective hydrogenolysis of bio-levulinic acid to γ-valerolactone using Cu supported on hydrotalcite catalysts. *Global Challenges 2018*. Vol. 2(12), № 1800028. P. 1–12.

 Mallesham B., Sudarsanam P., Reddy B. V.S., Rao B. G., Reddy B. M. Nanostructured Nickel/ Silica catalysts for continuous flow conversion of levulinic acid to γ-valerolactone. *ACS Omega. 2018*. Vol. 3(12), P. 16839–16849.

7. Li F., Li Z., France L.J., Mu J., Song C., Chen Y., Jiang L., Long J., Li X. Highly efficient transfer hydrogenation of levulinate esters to γ-valerolactone over basic Zirconium carbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. Vol. 57(31), P. 10126–10136.

8. Yun, W.-C. Yang M.-T., Lin K.-Y.A. Water-born Zirconium-based metal organic frameworks as green and effective catalysts for catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: critical roles of modulators. *J. Col. Int. Sci. 2019.* Vol. 543, P. 52–63.

9. Gundeboina R., Gadasandula S., Velisoju V.K., Gutta N., Kotha L.R., Aytam H.P. Ni-Al-Ti hydrotalcite based catalyst for the selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone. *Chem. Sel. 2019.* Vol. 4(1), P. 202–210.

10. Yun W.-C., Lin T.-Y., Chiu H.-Y., Lin K.-Y.A. Microwave irradiation-enhanced catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using Ruthenium: a comparative study with conventional heating processes. *Waste and Biomass Valorization 2019.* P. 1–11.

11. Gundekari S., Srinivasan K. Hydrous ruthenium oxide: a new generation remarkable catalyst precursor for energy efficient and sustainable production of γ -valerolactone from levulinic acid in aqueous medium. *Appl. Cat. A: Gen. 2019.* Vol. 569, P. 117–125.

12. Li S., Wang Y., Yang Y., Chen B., Tai J., Liu H., Han B. Conversion of levulinic acid to γ -valerolactone over ultra-thin TiO₂ nanosheets decorated with ultrasmall Ru nanoparticle catalysts under mild condition. *Green Chem. 2019.* Vol. 21(4), P. 770–774.

13. Hirayama J., Orlowski I., Iqbal S., Douthwaite M., Ishikawa S., Miedziak P.J., Bartley J.K., Edwards J., He Q., Jenkins R. L., Murayama T., Reece C., Ueda W., Willock D. J., Hutchings G. J. The effects of dopants on the Cu–ZrO₂ catalysed hydrogenation of levulinic acid. *J. Phys. Chem. C. 2019.* Vol. 123(13), P. 7879–7888.

14. Santos T.R., Nilges P., Sauter W., Harnischb F., Schroder U. Electrochemistry for the generation of renewable chemicals: electrochemical conversion of levulinic acid. *RSC Adv. 2015.* Vol. 5, P. 26634–26643.

15. Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K.M., Li W. Electricity storage in biofuels: selective electrocatalytic reduction of levulinic acid to valeric Acid or γ -Valerolactone. *ChemSusChem 2013.* Vol. 6, P. 674–686.

16. Qiu Y., Xin L., Chadderdon D. J., Qi J., Liang C., Li W. Integrated electrocatalytic processing of levulinic acid and formic acid to produce biofuel intermediate valeric acid. *Green Chem. 2014*, Vol. 16, P. 1305–1315.

17. Nilges P., Santos T.R., Harnisch F., Schroder U. Electrochemistry for biofuel generation: electrochemical conversion of levulinic acid to octane. *Energy Environ. Sci. 2012.* Vol. 5, P. 5231–5235

18. Cabasso I., Li M., Yuan Y. Electrochemical synthesis of a novel compound, 5-acetyl-2,9decanedione, and theoretical analysis of its lithium ion complex. *RSC Adv. 2012.* Vol. 2, P. 9998–10006.

19. Wu L., Mascal M., Farmer T. J., Arnaud S. P., Wong Chang M.-A. Electrochemical coupling of biomass-derived acids: new C₈ platforms for renewable polymers and fuels. *ChemSusChem 2017*. Vol. 10, P. 166–170.

 Бурмакина Г.В., Зимонин Д.В., Рубайло А.И. Электрохимическое изучение редокссвойств левулиновой кислоты в органических и водно-органических средах. *Журнал. Сибирского федерального университета. Химия* 2021. Т. 14(3), С. 388–395. [Burmakina G.V., Zimonin D. V., Rubaylo A. I. Electrochemical study of the redox properties of levulinic acid in organic and aqueous-organic solutions. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2021. Vol. 14(3), P. 388–395 (In Russ.)].

21. Bessarabov D., Millet P. PEM Water Electrolysis. Amsterdam: Elsevier Science, 2018. 104 p.

22. Millet P., Ngameni R. Non-harmonic electro-chemical and pneumato-chemical impedance spectroscopies for analyzing the hydriding kinetics of palladium. *Electrochimica Acta 2011*. Vol. 56, P. 7907–7915.

DOI: 10.17516/1998-2836-0263

УДК 541.138: 547.484.451

Electrocatalytic Conversion of Levulinic Acid in Acid Medium

Tatyana A. Kenova*a, Nikolay A. Zos'koa,
Valentin V. Sycheva and Oxana P. Tarana,
ba Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Krasnoyarsk, Russian Federation
b
Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 29.10.2021, received in revised form 07.11.2021, accepted 29.11.2021

Abstract. The electrochemical hydrogenation of levulinic acid in H_2SO_4 solution at aluminium, lead, graphite and glassy carbon electrodes is studied. The process is identified to proceed selectively to valeric acid. The conversion, selectivity and faradaic efficiency are significantly influenced by the material electrode nature. The levulinic acid hydrogenation at glassy carbon is shown for the first time to proceed to valeric acid, and the process selectivity is affected by the concentration of surface functionalities.

Keywords: levulinic acid, electrocatalytic hydrogenation, valeric acid, voltammetry, conversion effectivity, process selectivity, preparative electrolysis.

Acknowledgment. The work has been realized within the frame work of the state task Institute Chemistry and Chemical Technology SB RAS (a project 0287–2021–0012) with the equipment of Krasnoyarsk Regional Center for Collective Using FRC KSC SB PAS.

Citation: Kenova, T.A., Zos'ko, N.A., Sychev, V.V., Taran, O.P. Electrocatalytic conversion of levulinic acid in acid medium, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 561–569. DOI: 10.17516/1998-2836-0263

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

^{*} Corresponding author E-mail address: kta@icct.ru

Электрокаталитическая конверсия левулиновой кислоты в кислой среде

Т.А. Кенова^a, Н.А. Зосько^a, В.В. Сычев^a, О.П. Таран^{а, б} ^aИнститут химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск

⁶Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Исследован процесс электрохимического гидрирования левулиновой кислоты в водном растворе H_2SO_4 на алюминиевом, свинцовом, графитовом и стеклоуглеродном электродах. Установлено, что процесс протекает селективно с образованием валериановой кислоты. Степень конверсии левулиновой кислоты, селективность и фарадеевская эффективность существенно зависят от природы материала электрода. Впервые показано, что на стеклоуглероде гидрирование левулиновой кислоты протекает до валериановой кислоты, причем на селективность процесса оказывает влияние концентрация поверхностных функциональных групп.

Ключевые слова: левулиновая кислота, электрокаталитическое гидрирование, валериановая кислота, вольтамперометрия, степень конверсии, селективность процесса, препаративный электролиз.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287–2021–0012) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Кенова, Т. А. Электрокаталитическая конверсия левулиновой кислоты в кислой среде / Т. А. Кенова, Н. А. Зосько, В. В. Сычев, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 561–569. DOI: 10.17516/1998-2836-0263

Введение

Левулиновая кислота (ЛК), получаемая в результате кислотного каталитического гидролиза растительных полисахаридов, является перспективным сырьем для синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью и производства жидкого биотоплива [1, 2]. Наличие в молекулярной структуре двух реакционноспособных функциональных групп (кетонной и карбоксильной) делает ЛК важным источником для получения полимеров, фармацевтических препаратов, ароматизаторов, растворителей, пластификаторов [3,4]. Процессы получения указанных соединений, основанные на гомогенном или гетерогенном катализе, исследованы достаточно детально [5–7], тогда как использование электрокаталитических процессов применительно к переработке ЛК изучено слабо [8–10]. Электрохимическая конверсия ЛК до γ-валеролактона (ГВЛ) в щелочной среде на свинцовом катоде была описана

- 562 -

еще Тафелем в 1911 г. [11]. Однако в настоящее время имеется ограниченное количество публикаций по электрокаталитическому гидрированию ЛК. В [8] авторы получили валериановую кислоту (ВК) с высокими селективностью (95 %) и фарадеевской эффективностью (86,5 %) на свинцовом электроде в кислой среде, тогда как при рН=7,5 восстановление идет со 100%-ным выходом по у-валеролактону. Интересный подход предложен авторами [10, 12] для получения n-октана через двухстадийный процесс (гидрирование и реакция Кольбе) электрокаталитической конверсии ЛК. Электрокаталитическое гидрирование ЛК является гетерогенным процессом и, следовательно, зависит от природы материала катода. В работе [12] авторы исследовали процесс электрохимической конверсии ЛК на Pb, Cu, Fe, Ni и графите. Высокие селективность и фарадеевская эффективность в процессе гидрирования ЛК до валериановой были получены на свинце, имеющем наибольшее перенапряжение в реакции выделения H₂. Гидрирование ЛК на графите в кислой среде протекает с высокой селективностью до ГВЛ. На других электродах авторы наблюдали низкую эффективность гидрирования ЛК, при этом селективность продуктов зависела от рН среды. Высокие показатели процесса гидрирования ЛК на свинце не делают его, однако, достойным кандидатом при использовании в промышленных масштабах из-за опасности попадания высокотоксичных Pb²⁺-ионов в сточные воды. В связи с этим поиск и исследование новых материалов для процесса электрокаталитического гидрирования ЛК выступают на сегодняшний день актуальной задачей.

В данной работе представлены результаты исследования электрокаталитических свойств алюминия (Al), стеклоуглерода (СУ), графита в сравнении со свинцом (Pb) в процессе гидрирования левулиновой кислоты до валериановой в кислой среде.

Экспериментальная часть

Исследования выполняли в растворах с концентрацией 0,2 моль/л левулиновой кислоты (SigmaAldrich) в 0,5 М H_2SO_4 (хч), pH=0,2, приготовленных с использованием деионизированной воды (18,2 МОм), полученной на установке Simplicity (Millipore Corp., France).

Эксперименты по гидрированию ЛК проводили в электрохимической трехэлектродной ячейке с разделением катодного и анодного пространства катионообменной мембраной МФ-4СК на электродах из свинца, алюминия стеклоуглерода (СУ), графита. Раствор в католитную камеру подавали при помощи перистальтического насоса LeadFluidBT300L (LeadFluidTech., China) и циркулировали со скоростью 80 мл/мин.

Площадь катода составляла 5 см², объем электролита – 40 мл, вспомогательным электродом служила платиновая фольга. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) (+0,195 В отн. СВЭ), соединенный солевым мостиком с капилляром Луггина. Все значения потенциалов в тексте статьи указаны относительно данного электрода сравнения.

Гидрирование ЛК проводили в потенциостатических условиях при значении потенциала от –1,2 до –1,8 В, продолжительность электролиза составляла 1–3 ч. Перед регистрацией вольтамперных зависимостей растворы продували аргоном в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода. Потенциал электрода поддерживали при помощи потенциостата / гальваностата / FRA BIOLOGIC VSP-300 (Bio-Logic SAS, Clarix, France). Перед началом эксперимента для каждого электрода проводили катодную активацию сканированием потенциала на протяжении 20 циклов со скоростью 100 мВ/с от равновесного потенциала соответствующего электрода до –1,6 В.

Продукты гидрирования ЛК были проанализированы методом ВЭЖХ на приборе Милихром А-02 («ЭкоНова», Россия), оснащенном УФ-детектором (регистрация при $\lambda = 210$ нм) и хроматографической колонкой «Диасфер-250-ПА», 5 мкм, 2×75 мм («ЭкоНова», Россия). В качестве элюента использовали 85 % 0.075M LiClO₄, 15 % CANв H₂O, подаваемый со скоростью 0,2 мл/мин при температуре 40 °C.

Степень конверсии левулиновой кислоты, выход и селективность по отношению к ВК рассчитывали согласно уравнениям (1)-(3):

$$\chi_{\Lambda K} = \frac{c_{\Lambda K_0} - c_{\Lambda K}}{c_{\Lambda K_0}} \cdot 100\%, \tag{1}$$

$$r_{BA} = \frac{10070}{c_{JK,0}}$$
(2)

$$S_{\rm BA} = \frac{T_{\rm BA}}{\chi_{\rm JK}} \cdot 100\%,\tag{3}$$

где _{2лк} – конверсия ЛК, мол.%; С_{лк,0} – начальная концентрация ЛК моль/л; С_{лк} – текущая концентрация ЛК моль/л; Ү_{вк} – выход ВК мол.%; S_{вк} – селективность по отношению к ВК%.

Фарадеевскую эффективность рассчитывали по формуле

$$CE = \frac{n_{\rm JK} \, zF}{I\tau},\tag{4}$$

где n_{ЛK} – количество молей левулиновой кислоты, моль; z – число электронов, участвующих в реакции (для гидрирования ЛК до ВК, z= 4); F – число Фарадея, 26,8 A ч; I – ток электролиза, A; τ – время электролиза, ч.

Результаты и обсуждение

Скорость и селективность электрохимического процесса в значительной степени определяются природой электродного материала, поэтому при выборе материала катода для процесса гидрирования ЛК важно оценить его электрокаталитическую активность как по отношению к самому субстрату, так и в реакции выделения водорода.

С термодинамической точки зрения гидрирование ЛК до ВК является благоприятным процессом, так как обратимый потенциал восстановления ЛК до ВК приблизительно на 500 мВ положительнее, чем обратимый потенциал реакции выделения водорода (ОВЭ) во всем диапазоне pH. Поскольку реакция восстановление ЛК включает H₂O и H⁺ обратимый потенциал изменяется в соответствии с pH электролита.

В кислой среде восстановление левулиновой кислоты протекает по реакции

$$CH_3CO(CH)_2COOH + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_3(CH_2)_3COOH + H_2O; +0.54B (OB3).$$
(5)

Однако кинетически реакция выделения водорода протекает быстрее на металлических электродах по сравнению с реакцией гидрирования ЛК, и, следовательно, действительные потенциалы при электролизе будут достаточно близкими. В зависимости от значения и природы перенапряжения водорода гидрирование органического субстрата на металлах может про-



Рис. 1. Вольтамперные потенциодинамические зависимости реакции выделения водорода в 0,5М H₂SO₄ на различных электродных материалах. Скорость развертки потенциала – 50 мВ/с

Fig. 1. Linear sweep voltammetry of hydrogen evolution reaction in $0.5M H_2SO_4$ at various electrode materials. Ascanrate of 50 mV/s

текать как по электрохимическому (сопряженный протон-электронный перенос заряда), так и по электрокаталитическому механизму, т. е. с участием адсорбированных атомов водорода [9, 13].

Вольтамперные зависимости для процесса выделения водорода в 0,5 М H₂SO₄ на Pb, Al, СУ и графите, полученные методом линейной развертки потенциала, представлены на рис. 1.

Исследованные электроды различаются как по потенциалу начала выделения (перенапряжению выделения) H_2 , так и по скорости процесса. Заметное выделение водорода на Pb-катоде наблюдали только при E = -1,1 B, для Al и CУ эти значения составили -0,88 и -0,89 B соответственно, тогда как на графите было отмечено самое низкое перенапряжение выделения водорода, -0,32 B. Различный наклон поляризационных кривых также свидетельствует о разной лимитирующей (скорость определяющей) стадии процесса выделения водорода.

На рис. 2 представлены вольтамперные зависимости процесса электрокаталитического гидрирования 0,2 М ЛК в 0,5 М H₂SO₄ на Pb, Al, CУ и графите.

Анализ полученных вольтамперных зависимостей свидетельствует, что только на свинцовом электроде (рис. 2*a*) наблюдается сдвиг потенциала восстановления ЛК в область более низких значений и существенное увеличение плотности тока по сравнению со значениями, полученными для фонового электролита. Так, при потенциале –1,6 В плотность тока составила 81 и 214 мА/см² для реакции выделения водорода и гидрирования ЛК соответственно.

На электроде из СУ (рис. 2*в*) кривые линейной развертки потенциала для фонового электролита и при добавлении ЛК практически совпадают, а плотность тока увеличивается незначительно лишь при потенциалах выше –1,3 В. Увеличение перенапряжения реакции при добавлении в раствор ЛК и, соответственно, снижение плотности тока при одинаковых значениях потенциала по сравнению с фоновым электролитом наблюдается на Al и графите (рис. 2*б*, *г*).

Такое поведение, возможно, обусловлено различными характером взаимодействия и энергией связи карбонильной группы в молекуле ЛК с активными центрами на поверхности метал-



Рис. 2. Вольтамперные потенциодинамические зависимости реакции выделения водорода и восстановления 0,2 М ЛК в 0,5 М H₂SO₄ на различных электродных материалах: a – Pb; б – Al; в – CУ; г – графит. Скорость развертки потенциала 50 мB/c

Fig. 2. Linear sweep voltammetry of hydrogen evolution reaction and reduction of 0,2 M LA in 0,5 M H_2SO_4 at various electrode materials: a – Pb; b – Al; c – GC; d – graphite. Ascanrate of 50 mV/s

лических и углеродных электродов [14]. Различная адсорбционная способность интермедиатов и продуктов реакции также может оказывать влияние на стадии разряда и рекомбинации ионов водорода и, как следствие, на скорость процесса в целом.

Для оценки влияния природы материала катода на селективность и фарадеевскую эффективность(CE) процесса гидрирования был проведен препаративный электролиз при потенциале –1,6 В в течение 2 ч. На рис. 3 представлены показатели процесса гидрирования ЛК как функция материала катода.

Как следует из полученной диаграммы, на всех использованных электродах в 0,5 М H_2SO_4 электрокаталитическое гидрирование ЛК идет с образованием ВК. Степень конверсии ЛК снижается в ряду Pb > CV > Al > графит, а селективность возрастает в ряду CV < графит < Al < Pb. Исходя из данных вольтамперометрии, основным процессом, протекающим на Al, должно быть выделение H_2 , тем не менее конверсия ЛК составила более 40 %, а селективность по ВК –38,2 %. Al относится к металлам с высоким перенапряжением выделения водорода, и в соответствии с механизмом, предложенным авторами [8], гидрирование –С=О в ЛК должно приводить к образованию метильной группы, т. е. селективному образованию ВК. Достаточно низкая селективность Al может свидетельствовать о протекании процесса по иному механизму, например, как предполагается в работе [9], через образование на поверхности электрода радикала 4-гидроксипентановой кислоты, который в зависимости от условий электролиза и природы материала катода либо протонируется (ГВЛ и/или ВК), либо взаимодействует с другим радикалом, образуя димерный продукт (пинакол) (рис. 4).

Углеродные материалы широко используются в качестве катализаторов для электрохимических процессов благодаря таким свойствам, как инертность и (электро)химическая

Journal of Siberian Federal University. Chemistry 2021 14(4): 561-569



Рис. 3. Электрокаталитическое гидрирование ЛК в 0,5 М H₂SO₄ как функция природы материала электрода. Время электролиза 2 ч; потенциал электрода –1,6 В; начальная концентрация ЛК 0,2 М

Fig. 3. Electrocatalytic hydrogenation of LA in 0.5 M H_2SO_4 as a function of the nature of electrode material. The electrolysis duration 2 h; an electrode potential of -1,6 V; the initial LA concentration 0.2 M



Рис. 4. Адаптированный для ЛК механизм восстановления до ВК, ГВЛ и пинакола, основанный на общем механизме восстановления карбонильной группы [9]

Fig. 4. Adapted reduction mechanism for LA to VA, gVL and pinacol based on the generic carbonyl reduction mechanism [9]

стойкость. С другой стороны, на поверхности углеродных материалов можно синтезировать различные функциональные кислородсодержащие группы, которые выступают в качестве активных центров адсорбции реагентов и продуктов реакции. СУ часто используется как сенсорный электрод и для исследования механизмов различных электрохимических реакций. Используя катодную и/или анодную обработку СУ, можно изменять природу и концентрацию активных центров на его поверхности. В этой связи исследование СУ в качестве катализатора для восстановления ЛК, а также возможности его активации представляет теоретический и практический интерес.

В данной работе активацию СУ электрода проводили в 0,5 М H_2SO_4 и 1 М КОН при потенциалах выделения водорода –1,5 В и кислорода 2,3 В в течение 600 с по методике, описанной в [15]. После обработки степень конверсии ЛК увеличилась до 60,5 %, а селективность и СЕ составили 53,1 и 27,7 % соответственно (рис. 3). Кроме того, после обработки СУ изменился также ход вольтамперных зависимостей (см. рис. 2*в*), что связано, по-видимому, с изменением количества функциональных групп на поверхности электрода [16].

Обработка графита, однако, не приводит к заметному увеличению конверсии ЛК, при этом селективность по отношению к ВК и фарадеевская эффективность снижаются (рис. 3).

При одинаковых условиях электролиза лучшие результаты были получены на металлическом свинце. Степень конверсии ЛК за 2 ч электролиза составила 91,3 % при селективности по отношению к ВК 64,7 % и фарадеевской эффективности 32,4 %. Следует отметить, что в данной работе селективность Pb по отношению к ВК ниже, чем в работах [4, 9, 11]. Такое расхождение в показателях процесса, на наш взгляд, определяется существенным различием фиксируемых плотностей тока (при аналогичных других параметрах электролиза). Так, в работах [4, 9] плотность тока исходя из представленных вольтамперных зависимостей составляла от 0,4 до 40 мА/см² при потенциале -1,6 В, тогда как в настоящей работе она более 200 мА/см² (см. рис. 2*a*). Можно предположить, что в данном случае существует отличие в фактической площади электродов, вероятно, из-за способа активации его поверхности. Высокие плотности тока могут приводить к изменению pH в приэлектродном слое и потенциально влиять на адсорбционные характеристики ЛК, приводя к иному распределению продуктов.

Заключение

Электрокаталитическое гидрирование левулиновой кислоты в водном растворе H_2SO_4 было исследовано на алюминиевом, свинцовом, графитовом и стеклоуглеродном электродах. Установлено, что на всех исследованных электродах электрокаталитическое гидрирование ЛК протекает до валериановой кислоты. Показано, что степень конверсии ЛК снижается в ряду Pb > CV > Al > графит, а селективность возрастает в ряду CV < графит < Al < Pb. Впервые показано, что на стеклоуглероде гидрирование ЛК протекает до ВК, причем на селективность процесса оказывает влияние состояние поверхности СУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы / References

1. Malu T. J., Manikandan K., Cheralathan K. K. Chapter 6 – Levulinic acid – a potential keto acid for producing biofuels and chemicals. *Biomass, Biofuels, Biochemicals, Recent Advances in Development of Platform Chemicals 2020*, P. 171–197.

2. Taran O. P., Sychev V. V., Kuznetsov B. N. γ-Valerolactone as a Promising Solvent and Basic Chemical Product: Catalytic Synthesis from Plant Biomass Components. *Catalysis in Industry*, 2021, Vol. 13, No. 3, P. 289–308.

3. Taran O. P., Gromov N. V., Parmon V. N. Chapter 2 – Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining, *Green Chemistry Series, Sustainable Catalysis for Biorefineries 2018*, No. 56, P. 25–64

4. Du Y., Chen X., Qi J., Wang P., Liang C. Synthesis of Valeric Acid by Selective Electrocatalytic Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid. *Catalysts 2020*, Vol. 10, P. 692–703.

5. Carnevali D., Rigamonti M. G., Tabanelli T., Patience G. S., Cavani F. Levulinic acid upgrade to succinic acid with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis A, General 2018*, Vol. 563, P. 98–104.

6. S. Dutta, Yu I. K.M., Tsang D. C.W., Ng Y. H., Ok Y. S., Sherwood J., Clark J. H. Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation ofbiomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review. *Chemical Engineering Journal 2019*, Vol. 372, P. 992–1006.

7. Yan L., Yao Q., Fu Y. Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuelsand highvalue chemicals, *Green Chemisry 2017*, Vol.19, P. 5527–5547.

8. Xin L., Zhang Z., Qi J., Chadderdon D.J., Qiu Y., Warsko K. M., Li W. Electricity Storage in Biofuels: Selective ElectrocatalyticReduction of Levulinic Acid to Valeric Acid or g-Valerolactone. *ChemSusChem 2013*, Vol. 6, P. 674–686.

9. Bisselink R.J. M., Crockatt M., Zijlstra M., Bakker I.J., Goetheer E., Slaghek T.M., van Es D.S. Identification of More Benign Cathode Materials for the Electrochemical Reduction of Levulinic Acid to Valeric Acid. *Chem Electro Chem 2019*, Vol. 6, P. 3285–3290.

10. Nilges P., dos Santos T. R., Harnisch F., Schröder U. Electrochemistry for biofuel generation: Electrochemical conversion oflevulinic acid tooctane. *Energy Environmental Science 2012*, Vol. 5, P. 5231–5235.

11. TafelJ., EmmertB. Dieelektrolytische Reduktion von Lävulinsäure und α-Dimethyllävulinsäure. *Zeitschrift für Electrochemie1911*, Vol. 17, P. 569–572.

12. dos Santos T. R., Nilges P., Sauter W., Harnisch F., Schröder U. Electrochemistry for the generation of renewablechemicals: electrochemical conversion of devulinicacid. *RSC Advances 2015*, Vol. 5, P. 26634–26643.

Koh K., Sanyal U., Lee M.-S., Cheng G., Song M., Glezakou V.-A., Liu Y., Li D., Rousseau R., Gutiérrez O. Y., Karkamkar A., Derewinski M., Lercher J. A. Electrochemically Tunable Proton-Coupled Electron Transfer in Pd-Catalyzed Benzaldehyde Hydrogenation. *Angewandte. Chemie 2020*, Vol. 132, P. 1517–1521.

14. Song Y., Sanyal U., Pangotra D., Holladay J.D., Camaioni D.M., Gutiérrez O.Y., Lercher J.A. Hydrogenation of benzaldehyde via electrocatalysis and thermalcatalysis on carbon-supported metals. *Journal of Catalysis 2018*, Vol. 359, P. 68–75.

15. Dekanski A., Stevanović J., Stevanović R., Nikolić B.Ź., Jovanović V.M. Glassy carbon electrodes. I. Characterization and electrochemical activation. *Carbon 2001*, Vol. 39, P. 1195–1205.

16. Bystron T., Sramkova E., Dvorak F., Bouzek K. Glassy carbon electrode activation e A way towards highly active, reproducible and stable electrode surface. *Electrochimica Acta 2019*, Vol. 299, P. 963–970.

 \sim \sim \sim

DOI: 10.17516/1998-2836-0264

УДК 662.639:612.398.193: 633.11:631.84

Properties of Granular Nitrogen-Containing Fertilizers Based on Pine Sawdust and Studying its Effectiveness in Growing Wheat in the Agricultural Zone of the Krasnoyarsk Territory

> Vasily N. Romanov^a, Natalia S. Kozulina^a, Tatiana A. Snitkova^a, Albina V. Vasilenko^a, Mikhail A. Mikhailets^a, Alexey G. Lipshin^a, Mikhail Yu. Belash^b, Evgenia V. Veprikova^{*b}. Anatoly A. Sobolev^b and Oxana P. Taran^{b, c} ^aKrasnoyarsk research institute of agriculture, FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS» Krasnoyarsk, Russian Federation ^bInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS FRC «Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS» Krasnoyarsk, Russian Federation ^cSiberian Federal University Krasnoyarsk, Russian Federation

Received 11.11.2021, received in revised form 15.11.2021, accepted 05.12.2021

Abstract. A method for producing granular fertilizers based on pine sawdust containing ammonium nitrate is proposed. Physico-chemical properties of sawdust and fertilizers containing 20.0 wt.% nitrogen were studied. The effect of pretreatment of pine sawdust with 1 % wt. with a water solution of NaOH on the properties of granular fertilizers was explored. The results of a field trial on the cultivation of wheat varieties «Krasnoyarskaya 12» revealed the growth-stimulating effect of nitrogen-containing granular fertilizers in comparison with an unfertilized background. A more effective influenceon wheat yield of granular fertilizer fabricated from pine sawdust after their treatment with 1 % wt. with a water solution of NaOHThe achieved effect on 1,9 c/ha higher in comparison with thefertilizer based on original sawdust.

Keywords: pine sawdust, ammonium nitrate, granulation, wheat, field experiment, seed yield.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: veprikova2@mail.ru

Acknowledgments. The work was carried out within the project No. 0287–2019–0009 using the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the Federal Research Center of the KSC SB RAS.

Citation: Romanov, V.N., Kozulina, N.S., Snitkova, T.A., Vasilenko, A.V., Mikhailets, M.A., Lipshin, A.G., Belash, M. Yu., Veprikova, E.V., Sobolev, A.A., Taran, O.P. Properties of granular nitrogen-containing fertilizers based on pine sawdust and studying its effectiveness in growing wheat in the agricultural zone of the Krasnoyarsk Territory, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 570–581. DOI: 10.17516/1998-2836-0264

Свойства гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок и исследование их эффективности при выращивании пшеницы

в земледельческой зоне Красноярского края

В. Н. Романов^а, Н. С. Козулина^а, Т. А. Сныткова^а, А. В. Василенко^а, М. А. Михайлец^а, А. Г. Липшин^а, М. Ю. Белаш^б, Е. В. Веприкова^б, А. А. Соболев^б, О. П. Таран^{6,в} ^аКрасноярский научно-исследовательский институт сельского хозяйства ФИЦ КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск ⁶Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН Российская Федерация, Красноярск ⁶Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск

Аннотация. Предложен способ получения гранулированных удобрений на основе сосновых опилок, содержащих аммиачную селитру. Исследованы физико-химические свойства опилок и удобрений, содержащих 20,0 % мас. азота. Изучено влияние предварительной обработки сосновых опилок 1 % мас. водным раствором NaOH на свойства гранулированных удобрений. Результаты полевого испытания по выращиванию пшеницы сорта «Красноярская 12» выявили ростостимулирующее влияние азотсодержащих гранулированных удобрений по сравнению с неудобренным фоном. Установлено более эффективное влияние на урожайность пшеницы гранулированного удобрения, полученного из сосновых опилок после их обработки 1 % мас. водным раствором NaOH – по данному показателю достигаемый эффект на 1,9 ц/га больше в сравнении с аналогичным удобрением на основе исходных опилок.

Ключевые слова: сосновые опилки, аммиачная селитра, гранулирование, пшеница, полевой опыт, урожайность зерна.

- 571 -

Благодарности. Работа выполнена в рамках проекта № 0287–2019–0009 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Романов, В. Н. Свойства гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок и исследование их эффективности при выращивании пшеницы в земледельческой зоне Красноярского края / В. Н. Романов, Н. С. Козулина, Т. А. Сныткова, А. В. Василенко, М. А. Михайлец, А. Г. Липшин, М. Ю. Белаш, Е. В. Веприкова, А. А. Соболев, О. П. Таран // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 570–581. DOI: 10.17516/1998-2836-0264

Введение

Проблема утилизации древесных отходов в нашей стране считается одной из наиболее актуальных, так как в настоящее время при существующих методах переработки теряется почти половина биомассы дерева [1, 2].

Один из способов утилизации древесных отходов, в частности опилок, – получение органоминеральных удобрений [3]. Наиболее перспективными являются гранулированные удобрения, поскольку обеспечивают снижение трудозатрат на их внесение в почву. С другой стороны, гранулирование позволяет обеспечить замедленное удаление водой элементов питания из гранул и, следовательно, более эффективное их потребление растениями в период вегетации. Азот является основным элементом для достижения высокой урожайности сельскохозяйственных культур и их качества. Известно, что интенсивное применение традиционных азотсодержащих минеральных удобрений сопровождается неблагоприятными экологическими рисками за счет увеличения эвтрофикации природных вод и эмиссии закиси азота [4]. Внедрение азотсодержащих удобрений пролонгированного действия в аграрную область позволит сократить объемы применяемых минеральных водорастворимых удобрений, что обеспечит снижение негативного воздействия на экологию при большем экономическом эффекте [5]. Сдерживающим фактором масштабного применения удобрений пролонгированного действия считается их высокая стоимость, особенно удобрений оболочечного типа. В этом отношении весьма привлекательны гранулированные удобрения на основе древесных отходов, содержащие различные минеральные компоненты.

Обзор литературы показал, что возможность гранулирования смеси древесных опилок с аммиачной селитрой, особенно при высоких содержаниях последней, практически не рассматривается. Это обусловлено, очевидно, ее разложением при температуре выше 110 °C [6]. В процессе гранулирования за счет саморазогрева температура формуемой смеси может превышать это значение [7]. Поэтому разработка способа получения гранул из древесных опилок в сочетании с аммиачной селитрой представляет интерес. Так как аммиачная селитра широко применяется в сельском хозяйстве, содержащие ее гранулированные материалы могут служить удобрением. Для выявления ростостимулирующего действия вновь предлагаемых удобрений актуальны исследования по выращиванию сельскохозяйственных культур в полевых условиях, позволяющие определить их влияние на урожайность и качество продукции.

Цель работы – разработка способа получения на основе сосновых опилок гранулированных удобрений, содержащих аммиачную селитру, а также изучение их свойств и исследование влияния удобрений на продуктивность яровой пшеницы сорта «Красноярская 12».

Экспериментальная часть

Получение гранулированных удобрений

Сырьем для получения удобрений служили воздушно-сухие опилки сосны (*Pinus Sylvestris L.*). Влажность опилок – 3,0–3,6 %, содержание золы – 0,3 %. Опилки измельчали и выделяли фракцию размером менее 3 мм.

Для получения удобрений применяли исходные опилки и опилки, предварительно обработанные 1,0%-ным водным раствором NaOH. Водно-щелочной гидролиз проводили при следующих условиях: температура 93±3 °C; продолжительность 1 ч; значение гидромодуля равно 15; перемешивание. Промывку подложки водой и нейтрализацию остатков щелочи раствором 0,1 NHNO₃ (гидромодуль – 10) проводили аналогично методике [8]. Подложку сушили до воздушно-сухого состояния при 50±5 °C.

Получение удобрений включало две основные стадии: 1) нанесение на опилки аммиачной селитры; 2) гранулирование.

Нанесение аммиачной селитры (марка «ч») проводили пропиткой опилок водным раствором из расчета 3,5 л/кг. Количество аммиачной селитры рассчитано так, чтобы удобрение содержало 20,0 мас. % азота. Пропитанные опилки уплотняли и выдерживали в закрытой таре в течение 15–20 ч при комнатной температуре. Затем сушили при 100–105 °C до остаточной влажности 12,7–15,5 %.

Гранулирование опилок, содержащих аммиачную селитру, проводили на грануляторе ZLSP – 150 (Китай), используя матрицу с диаметром отверстий 4 мм. В процессе грануляции периодически контролировали температуру опилок, которая не должна превышать 85–90 °С. Если на выходе получали рыхлые, легко распадающиеся гранулы, процесс грануляции повторяли.

На основе исходных опилок и опилок, обработанных щелочью, было приготовлено по 10 кг азотсодержащих удобрений следующего состава (мас. %): 42,85 – опилки сосны, 57,15 – аммиачная селитра.

Изучение физико-химических свойств сосновых опилок и удобрений на их основе

Влажность, зольность сосновых опилок, содержание в них лигнина (в модификации Комарова) определяли по методикам [9], влагоемкость – по ГОСТ 24160–80, общее количество полифенольных соединений – методом пересчета на кислоту галловую по ГОСТ Р ИСО 14502–1–2010. Насыпную плотность гранулированных удобрений определяли согласно ГОСТ 28512.1–90. Для оценки механической прочности гранул удобрений применяли методику работы [10]. Для отсева разрушенных частиц использованы сита с отверстиями 1 и 3 мм.

Пористую структуру сосновых опилок исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота в интервале (P/P_o) 0.06–0.99 на анализаторе ASAP 2029MP-C (Micromeritics, CША). Площадь удельной поверхности (S_{BET}, m^2/r) и объем микропор (V_{mi}, cm^3/r) рассчитывали по методу БЭТ [11]. Объем мезопор и макропор шириной до 300 нм (V_{me-mac}, cm^3/r) был рассчитан с помощью метода BJH (Barrett – Joyner – Halenda) [12].

Регистрация ИК-спектров сосновых опилок, удобрений на их основе и аммиачной селитры выполнена на ИК-Фурье спектрометре IR Tracer-100 (Shimadzu, Япония) в области волновых

чисел 4000-400 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток в матрице бромистого калия при одинаковых условиях (3 мг на 1000 мг бромида калия).

Проведение полевых испытаний

Влияние азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок на продуктивность яровой пшеницы сорта «Красноярская 12» изучалось в сравнении с аммиачной селитрой и неудобренным фоном (контроль) в условиях стационарного полевого опыта. Предшественник – яровая пшеница, обработка почвы – весновспашка на 20–22 см. Полевой опыт проводился на участке, расположенном в зоне Красноярской лесостепи, с географическими координатами: широта 56° 03' СШ, и 92° 42' ВД. Период проведения опыта – с 8 мая по 8 сентября 2021 г. Почва на участке представляет собой чернозем обыкновенный, маломощный, среднесуглинистый. Выбор участка, схема закладки опыта и фенологические наблюдения проведены по методикам [13] 30 апреля 2021 г. Площадь участков под внесение удобрений составляла 400 м², учетная площадь (площадь контрольного участка) – 25,2 м². Размещение вариантов опыта на площади очередное, повторность 3-кратная. Вспашка опытного участка проведена 8 мая на глубину 20–22 см. Дискование поверхности проведено 10 мая. Внесение удобрений (аммиачной селитры, УД-1 и УД-2) проходило перед вспашкой поверхностно, с последующей запашкой на глубину до 22 см.

Норма внесения азотсодержащего удобрения УД-1 составляла 80 кг/га, УД-2 – 70 кг/га, аммиачной селитры – 100 кг/га. Посев семян пшеницы проводили на глубину 5 см 30 мая 2021 г. Норма высева семян пшеницы – 3,5 млн шт. на 1 га (150,5 кг семян пшеницы на 1 га).

Посевы пшеницы в полевом опыте характеризовали по общепринятым методикам [14]. Образцы почвы для определения содержания влаги были отобраны 27 мая на глубину 0,5 м через 10 см. Одновременно произведен отбор образцов почвы для определения содержания элементов питания. Отбор проб почвы и ее анализ осуществлены по методикам ГОСТ 5898–2019 и [15]. Достоверность влияния внесения удобрений на урожайность пшеницы (HCP₀₅) оценивали с помощью дисперсионного анализа [16]. Уборка урожая проведена 8 сентября.

Данные о погодных условиях в зоне проведения полевого опыта по сведениям интернет – портала http:// ru-meteo.ru (май – сентябрь 2021 г.) приведены в табл. 1. За июль – август 2021 г. выпало 230 мм осадков при средней температуре 17,5 °C.

Результаты и обсуждение

Свойства гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок

Для повышения устойчивости удобрений к удалению азота водой при их получении одновременно использованы два метода: 1) пропитка сосновых опилок, обладающих специфической пористой структурой, раствором аммиачной селитры; 2) гранулирование. Способность к медленному удалению азота из полученных удобрений достигается за счет внутридиффузионных затруднений перехода аммиачной селитры из объема гранул в почвенный раствор и после распада гранул – переходом нанесенного вещества из пор.

Сосновые опилки в составе удобрений выполняли функцию пористой подложки для нанесения аммиачной селитры. Параметры пористой структуры исходных сосновых опилок и опилок после обработки 1,0%-ным водным раствором NaOH приведены в табл. 2.

Дата	Температура воздуха, °С	Осадки, мм	
	Средняя		
За июнь	15,5	122	
За июль	19,7	47	
За август	17,4	61	
За июнь – август	17,5	230	

Таблица 1. Погодные условия вегетационного периода полевого опыта 2021 г. Table 1. Weather conditions in vegetative season of the field experiment 2021 year

Таблица 2. Физико-химические свойства сосновых опилок

Table 2. Physical and chemico-properties of pine sawdust

Образен	$S = w^2/r$	Объем пор, см ³ /г,×10 ⁻⁴				ጠው %	Пигнии 0/	
Образец	S _{BET} , M /I	V _{tot} ,	V _{mic}	V _{me-mac}	DJ1. 1/1	$\Pi \Psi, 70$	Лигнин, 70	
Сосновые опилки	0,437	8,74	0,49	8,25	3,63	0,15	32,78	
Сосновые опилки после обработки 1.0 % растворомNaOH	0,454	12,43	0,76	11,67	4,85	0,05	40,07	

Примечание. S_{BET} – удельная площадь поверхности, V_{tot} – общий объем пор шириной до 300 нм, V_{mic} – объем микропор, V_{me-mac} – объем мезопор и макропор шириной до 300 нм, ВЛ – влагоемкость, ПФ – содержание полифенольных веществ.

Обработка опилок 1,0%-ным водным раствором NaOH при выбранных условиях позволила удалить 21,9 % различных органических веществ. В результате в структуре опилок увеличился объем пор: микропор в 1,55 раз, а мезо- и макропор шириной до 300 нм в 1,4 раза. Увеличение пористости данного образца приводит к большей его проницаемости для молекул воды, что следует из сравнения значений влагоемкости исходных и обработанных щелочью опилок (табл. 2). Это может обеспечивать более равномерное распределение аммиачной селитры по поверхности опилок.

Особенностью анатомического строения древесины сосны является высокое содержание трахеид (вытянутые одревесневшие клетки растений, служащие транспортером воды и минеральных солей), на долю которых приходится до 93,1 %. Средний диаметр трахеид варьируется от 10 до 50 мкм, а длина – от 1,4 до 4,4 мм. Стенки трахеид покрыты порами размером 0,8–3,0 мкм [17]. Трахеиды способны обеспечить транспорт молекул аммиачной селитры в более мелкие поры. Локализация молекул этого вещества в микро-, мезо- и мелких макропорах может способствовать их медленному удалению в процессе обработки удобрений водой.

Сосновые опилки характеризуются невысоким содержанием полифенольных веществ – не более 0,15 %, а щелочная обработка приводит к снижению их содержания в 3 раза (табл. 2). Известно, что древесина сосны содержит различные фенольные соединения, в том числе и феруловую кислоту [18]. Феруловая кислота оказывает негативное действие на ростовую активность растений за счет ингибирования у растений нитратредуктазы, фосфорилазы, глютаматдегидрогеназы, которые являются ключевыми метаболитами их нормального развития [19]. Длительное внесение в почву лигноцеллюлозных отходов без предварительного
компостирования приводит к накоплению в ней веществ фенольной природы и повышению ее фитотоксичности. Поэтому сравнение результатов полевого опыта по выращиванию пшеницы с использованием удобрений на основе исходных и обработанных опилок позволит оценить необходимость применения стадии водно-щелочного гидролиза при получении удобрений.

Сосновые опилки содержат 32,78 и 40,07 % лигнина (табл. 2). В результате биоразложения удобрений в почве из лигнина образуются гумусовые вещества. Считается, что содержащийся в клетках древесины лигнин, выделяющийся под действием давления и температуры, служит связующим веществом в грануле [7]. Следовательно, большее содержание лигнина в опилках после обработки 1,0%-ным водным раствором NaOH по сравнению с исходными опилками способствует получению более плотных и прочных гранул (табл. 2 и 3).

Полученные образцы сосновых опилок и азотсодержащие удобрения на их основе изучены методом ИК-спектроскопии (рис. 1).

В ИК-спектрах удобрений на основе сосновых опилок идентифицированы полосы поглощения колебания структурных групп аммиачной селитры, в частности п. п. при 3035, 1399, 1384, 1042, 827 и 714 см⁻¹ [20]. Отмечено отсутствие сдвига характеристических полос поглощения аммиачной селитры в составе удобрений в сравнении с индивидуальным веществом (рис. 1, кривые 3–5). Этот факт подтверждает термостабильность аммиачной селитры в процессе получения гранулированных удобрений. Выявлена неизменность характеристических полос поглощения как исходных образцов сосновых опилок, так и удобрений на их основе (рис. 1, кривые 1–4). Данный факт, как и отсутствие сдвига полос поглощения аммиачной селитры, позволяет судить об отсутствии ее химического взаимодействия с функциональными группами сосновых опилок [20]. Следовательно, в полученных гранулированных удобрениях сохраняется форма нахождения азота, свойственная аммиачной селитре.

Результаты полевого опыта

Установлено, что при вспашке гранулы с поверхности распределяются по горизонту в такой пропорции: 5 % остаются в поверхностном слое 0–5 см; 5 % попадают на глубину 20 см; 90 % распределяются в горизонте 5–15 см. Следовательно, для эффективного действия гранулированных удобрений важна влажность почвы в слое 0–20 см. На стадии посев – всходы влажность этого слоя составила 26,5 %. Наблюдаемый уровень влажности почвы способство-

Таблица 3. Характеристики гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок Table 3. Characteristics of granular nitrogen-containing fertilizers based on pine sawdust

Образец	Диаметр гранул, мм	Длина гранул, мм	Насыпная плотность, г/дм ³	Механическая прочность, %		
				Фракция	Фракция	
				≥1,0 мм	≥3,0 мм	
УД-1	5,2-5,5	5,0-10,2	273,2	98,1	95,5	
УД-2	4,5-4,8	8,3–12,1	430,3	99,3	98,8	

Примечание. УД-1 – азотсодержащее удобрение на основе исходных сосновых опилок; УД-2 – удобрение на основе опилок, обработанных 1,0%-ным водным раствором NaOH.



Рис. 1. ИК-спектры исходных сосновых опилок (1), опилок после обработки 1 % NaOH (2), азотсодержащих удобрений на их основе (3 и 4 соответственно) и аммиачной селитры (5)

Fig. 1. IR spectra of initial pine sawdust (1), sawdust after treatment with 1 % NaOH (2), nitrogen-containing fertilizers based on them (3 and 4, respectively) and ammonium nitrate (5)

вал появлению всходов в течение недели (к 7 июня). Прежде всего всходы отмечены на участке с применением аммиачной селитры, через сутки появились всходы на других участках.

В полевом опыте было определено содержание основных элементов питания в почве на разных стадиях вегетации пшеницы при использовании удобрений в сравнении с неудобренным фоном. Для сравнения валовой продуктивности удобрений нормы внесения были выбраны сравнимые: 80, 70 и 100 кг/га для опытов с УД-1, УД-2 и аммиачная селитра соответственно (табл. 4).

Максимальное уменьшение содержания нитратного азота (в 8,6 раза) на стадии колошения пшеницы отмечено в опыте с аммиачной селитрой. В опытах с удобрениями на основе сосновых опилок УД-1 и УД-2 вынос азота меньше (в 4,5 и 3,9 раза соответственно), но при этом наблюдается существенно меньшее содержание азота на стадии всходов. Для УД-1 на этой стадии отмечено незначительное увеличение содержания азота по сравнению с контрольным опытом, а по сравнению с аммиачной селитрой содержание этого элемента в почве меньше в 1,7 раза (табл. 4). Наблюдаемый факт может быть обусловлен существенно меньшим количеством азота, внесенным в почву с гранулированным удобрением, а также замедленным его выделением из гранул.

Сравнение содержаний нитратного азота и фосфора на стадии всходов в контрольном опыте и в опыте с УД-2 свидетельствует о возможной фиксации этих элементов на поверхности гранул удобрения. На стадии колошения содержание нитратного азота в почве во всех опытах с удобрениями отличается мало, и все полученные значения превышают содержание в контрольном опыте.

Содержание подвижного фосфора в почве на стадии всходы – колошение находится в пределах 54,0–88,0 мг/кг почвы (табл. 4). Сравнение с содержанием этого элемента в почве перед

Таблица 4. Содержание элементов питания в почве (слой 0-20 см)

Table 4. The nutrition elements content in soil

Popuour ou uro	Внесенное удобрение, кг/га		Нитратный азот, мг/кг		Подвижный фосфор, мг/кг	
Бариант опыта	Всего	Нитратный	01.06	02.08	01.06	02.08
		азот	посев	колошение	посев	колошение
Без удобрений (контроль)	-	-	14,7	2,9	69	78
УД-1	80	2,8	16,3	3,6	75	72
УД-2	70	2,5	12,4	3,2	54	88
Аммиачная селитра	100	17,5	27,6	3,2	85	65

Примечание. УД-1 – азотсодержащее удобрение на основе исходных сосновых опилок; УД-2 – удобрение на основе опилок, обработанных 1,0%-ным водным раствором NaOH.

Таблица 5. Характеристика посевов пшеницы сорта «Красноярская 12»

Table 5. Characteristic of sowing of wheat sort «Krasnoyarskay 12»

Фон улобрений	Стебли		Зерен в колосе		Урожай	
Фон удоорении	штук	СМ	штук	грамм	ц/га	+ к контр.
Без удобрений (контроль)	237	88	27	0,90	21,4	-
УД — 1	253	85	27	0,89	22,6	1,2
УД-2	269	87	26	0,91	24,5	3,1
Аммиачная селитра	246	92	30	1,07	26,4	5,0
НСР ₀₅ для удобрений						0,8

Примечание. УД-1 – азотсодержащее удобрение на основе исходных сосновых опилок; УД-2 – удобрение на основе опилок, обработанных 1,0%-ным водным раствором NaOH.

посевом (фосфора 50,4–67,4 мг/кг) показывает, что в течение вегетации пшеницы не наблюдалось дефицита этого элемента питания.

Наличие питательных элементов в почве в вегетационном периоде обеспечило повышение урожайности пшеницы (табл. 5).

Результаты полевых испытаний показали увеличение урожайности пшеницы при внесении в почву обоих видов азотсодержащих гранулированных удобрений (УД-1 и УД-2) по сравнению с контрольным опытом. Но больший эффект был получен для удобрения УД-2 на основе сосновых опилок, обработанных водным раствором щелочи. Урожайность пшеницы в этом случае на 1,9 ц/га превышает урожайность, наблюдаемую в опыте с удобрением УД-1 на основе исходных (необработанных) опилок.

Таким образом, удобрения на основе сосновых опилок по валовым значениям достигаемой урожайности уступают аммиачной селитре, но в пересчете на вводимый нитратный азот существенно превосходят традиционное удобрение (табл. 5). Применение удобрений пролонгированного действия на основе древесных опилок позволит уменьшить количество минерального азотного удобрения, снизить уровень загрязнения почв и грунтовых вод. Следовательно, дальнейшая оптимизация метода получения удобрений на основе древесных опилок, а также технологии их использования для выращивания пшеницы являются весьма перспективными направлениями исследований.

Заключение

Разработан способ получения азотсодержащих удобрений, основанный на пропитке сосновых опилок водным раствором аммиачной селитры и их гранулировании, следующего состава (мас. %): 42,85 опилки сосны, 57,15 аммиачная селитра. Исследования показали эффективность применения предварительной обработки опилок 1,0%-ным водным раствором NaOH, приводящей к развитию их пористой структуры, уменьшению содержания полифенольных веществ и позволяющей получать более плотные и прочные гранулы.

По результатам проведения полевого опыта по выращиванию пшеницы сорта «Красноярская 12» с применением гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок установлено их ростостимулирующее действие – урожайность культуры выросла на 1,2–3,1 ц/га по сравнению с неудобренным вариантом. По достигнутой урожайности удобрение на основе опилок после обработки раствором щелочи на 1,9 ц/га превышает удобрение из исходных сосновых опилок, что позволяет считать его более перспективным для применения в аграрной области. Разработанные гранулированные азотсодержащие удобрения по эффективности действия в пересчете на внесенный нитратный азот превосходят традиционное удобрение – аммиачную селитру. Их использование позволяет снизить уровень загрязнения почв и грунтовых вод в районах земледелия.

Полученные результаты показывают целесообразность продолжения дальнейших полевых исследований для подтверждения ростостимулирующего эффекта разработанных гранулированных азотсодержащих удобрений на основе сосновых опилок в различных климатических условиях и определения эффекта его пролонгированного действия.

Список литературы / References

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 1–2015: Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. М.: БюроНДТ, 2015. 465 с. [A best available technologies reference document BREF 1–2015: Production of cellulose, wood pulp, paper, cardboard. M.: The NTD Bureau, 2015. 465 p. (in Russ.)]

2. Morozov D., Morozova I., Vasilyev S. The use of soft sawmill waste for the production of fuel briquettes (Review). *Resources and Technolog 2018*. Vol. 15, Iss.3, P. 1–28 (in Russ.)

3. Беловежец Л. А., Волчатова И. В., Медведева С. А. Перспективные способы переработки вторичного лигноцеллюлозного сырья. *Химия растительного сырья*. 2010. № 2, С. 5–16. [Belovezhets L. A., Volchatova I. V., Medvedeva S. A. Promising methods of processing secondary lignocellulose raw materials. *Chemistry of plant raw materials*. 2010. No. 2, P. 5–16 (in Russ.)]

4. Кудеяров В.Н. Баланс азота, фосфора и калия в земледелии России. *Агрохимия* .2018. № 10, С. 3–11. [Kudeyarov V.N. Balance of nitrogen, phosphorus and potassium in agriculture in Russia. *Agrochemistry*. 2018. No. 10, P. 3–11 (in Russ.)]

5. Azeem B., Kushaari K. Z., Man Z. B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. *Journal Control. Release*. 2014. Vol. 181, P. 11–21.

6. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): часть 2, изд. 4. Л.: Химия, 1974. 768 с. [Pozin M. E. Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids): part 2, ed. 4. L.: Chemistry, 1974. 768 p. (in Russ.)]

7. Stefan Frodeson, Gunnar Henriksson, Jones Berghel. Pelletizing Pure Biomass Substances to Investigate Mechanical Properties and Bonding Mechanisms. *Bioresources 2018.* Vol. 13, Iss. 1, P. 1202–1222.

8. Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Получение пористых материалов различного назначения из луба коры березы. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019. Т. 27. № 5, С. 453–459. [Belash M. Yu., Veprikova E. V., Ivanov I. P., Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V. Obtaining porous materials from birch bark bestfor various purposes. *Chemistry For Sustainable Development.* 2019. Vol. 27. No. 5, P. 453–459 (in Russ.)]

9. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 320 с. [Obolenskaya A.V., Elnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. М.: Ecology, 1991. 320 р. (in Russ.)]

10. Рынкевич М. Физические и механические свойства пеллет из сосновых опилок и коры. *Вестник ВНИИМЖ 2013*. Т. 11, № 3, С. 181–187. [Rynkevich M. Physical and mechanical properties of pellets from pine sawdust and bark. VNIIMZH Bulletin 2013. Vol. 11, No. 3, P. 181–187 (in Russ.)]

11. ISO 9277:2010–09 (E). Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption – BET method.

12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с. [Greg S., Sing K. Adsorption, specific surface area, porosity. Moscow: Mir, 1984. 306 р. (in Russ.)]

13. Доспехов Б. А. *Методика полевого опыта*. М.: Агропромиздат, 1985. 352 с. [Dospekhov B. A. *Field experiment technique*. М.: Agropromizdat, 1985. 352 р. (in Russ.)]

14. Методические рекомендации по оценке качества зерна. М.: BACXHИЛ, 1978. 171 с. [Methodical recommendations for assessing the quality of grain. М.: AUAASNAL, 1978. 171 р. (in Russ.)]

15. Александрова Л. Н., Найденова О. А. Лабораторно-практические занятия по почвоведению. Л.: Колос, 1967. 350 с. [Aleksandrova L.N., Naydenova O. A. Laboratory and practical classes in soil science. L.: Kolos, 1967. 350 p. (in Russ.)]

16. Снедекор Дж. У. Статистические методы в применении и исследованиях в сельском хозяйстве и биологии. М.: Из-во с.-х. литературы, 1961. 503 с. [Snedecor J. W. Statistical methods in application to research in agriculture and biology. М.: Agricultural literature publishing house, 1961. 503 р. (in Russ.)]

17. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина. Химия, ультраструктура, реакции. М.: Лесная промышленность, 1988. 512 с. [Fengel D., Wegener G. Wood. Chemistry, ultrastructure, reactions. M.: Lesnaya promushlrnnost, 1988. 512 р. (in Russ.)]

18. Гаврилов А.Б., Горяинов С.И., Мариничев А.А., Гесслер Н.Н., Кляйн О.И., Исакова Е.П., Дерябина Ю. М. Состав полифенолов в биоматериалах российских хвойных пород. *Химия растительног осырья 2019.* № 2, С. 51–58. [Gavrilov A.B., Goryainov S.I., Marinichev A.A., Gessler N. N., Klein O. I., Isakova E. P., Deryabina Yu. M. Composition of polyphenols in biomaterials of Russian conifers. *Chemistry of Plant Raw Materials* 2019. No. 2, P. 51–58 (in Russ.)]

19. Прусакова Л. Д., Кефели В. И., Белопухова С. Л., Вакуленко В. В., Кузнецова С. А. Роль фенольных соединений в растениях. *Агрохимия 2008*. № 7, С. 86–96. [Prusakova L. D., Kefeli V. I., Belopukhova S. L., Vakulenko V. V., Kuznetsova S. A. The role of phenolic compounds in plants. *Agrochemistry* 2008. No. 7, P. 86–96 (in Russ.)]

20. Sokrates G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts.* West Sussex: Wiley Sons, 2001. 347 p.

 $\sim \sim$

DOI: 10.17516/1998-2836-0265

УДК 66.095.268

High-Intensity Low-Frequency Ultrasonic Treatment of Sulfated Polysaccharide from Brown Algae

Viktoria E. Suprunchuk*

North-Caucasus Federal University Stavropol, Russian Federation

Received 15.11.2021, received in revised form 20.11.2021, accepted 01.12.2021

Abstract. This paper reports on an effective method for depolymerization of fucoidan in an aqueous medium using ultrasonic treatment. To assess the effect of this treatment, high-molecular-weight fucoidan was dispersed at a concentration of 10 mg/ml in deionized water and subjected to ultrasound at a frequency of 20 kHz with varying intensity. The effect of high-intensity low-frequency ultrasound on the particle size of sulfated polysaccharides isolated from brown algae, where the minimum value of the average hydrodynamic diameter was 85.92 ± 32.9 nm, was studied. The dependence of the particle size of the polysaccharide on the intensity of ultrasonic exposure was revealed. The influence of this effect on the degree of sulfation of fucoidan has been determined. Shown the cavitation activity in the processing environment and discussed the reasons for its change.

Keywords: fucoidan, desulfation, depolymerization, ultrasonic treatment, cavitation, polysaccharide nanoparticles.

Acknowledgements. The author is grateful to ITMO and personally to V. V. Vinogradov for the opportunity to carry out work on the basis of SCAMT laboratories. This work was supported by a scholarship of the President of the Russian Federation for young scientists and graduate students N_{\odot} . CP-1758.2021.4 «Development of a nanobiocomposite tPA carrier for targeted high-performance thrombolytic therapy».

Citation: Suprunchuk, V. E. High-intensity low-frequency ultrasonic treatment of sulfated polysaccharide from brown algae, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(4), 582–592. DOI: 10.17516/1998-2836-0265

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

[©] Siberian Federal University. All rights reserved

^{*} Corresponding author E-mail address: vsuprunchuk@ncfu.ru

Низкочастотная высокоинтенсивная ультразвуковая обработка сульфатированного полисахарида бурых водорослей

В.Е. Супрунчук

Северо-Кавказский федеральный университет Российская Федерация, Ставрополь

Аннотация. В данной работе сообщается об эффективном методе деполимеризации фукоидана в водной среде с помощью ультразвуковой обработки. Для оценки эффекта такой обработки высокомолекулярный фукоидан был диспергирован в концентрации 10 мг/мл в деионизированной воде и подвергнут ультразвуковому воздействию с частотой в 20 кГЦ при варьировании интенсивности. Изучено влияние высокоинтенсивного низкочастотного ультразвука на размерность частиц сульфатированного полисахарида, выделенного из бурых водорослей, где минимальное значение среднего гидродинамического диаметра составило 85,92±32,9 нм. Выявлена зависимость размера частиц полисахарида от интенсивности ультразвукового воздействия. Определено влияние такого воздействия на степень сульфатирования фукоидана. Показана кавитационная активность в среде обработки и обсуждены причины ее изменения.

Ключевые слова: фукоидан, десульфатирование, деполимеризация, ультразвуковая обработка, кавитация, полисахаридные наночастицы.

Благодарности. Автор выражает благодарность ИТМО и лично В. В. Виноградову за возможность проведения работы на базе лабораторий SCAMT. Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-1758.2021.4 «Разработка нанобиокомпозитного носителя ТАП для таргетной высокоэффективной тромболитической терапии».

Цитирование: Супрунчук В. Е. Низкочастотная высокоинтенсивная ультразвуковая обработка сульфатированного полисахарида бурых водорослей / В. Е. Супрунчук // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 582–592. DOI: 10.17516/1998-2836-0265

Введение

Фукоидан – разветвленный сульфатированный геторополисахарид, выделяемый из клеточных стенок бурых морских водорослей и некоторых тканей морских беспозвоночных. Основным мономерным звеном фукоидана выступает L-фукоза, однако установлено присутствие в структуре также некоторых количеств остатков глюкозы, маннозы, ксилозы [1], галактозы [2, 3] глюкуроновой кислоты [4] и др. Сама структура фукоиданов не однородна, и можно выделить два наиболее часто встречаемых типа основной цепи. Первый тип представляет собой 1→3-связанные остатки α- L-фукопиранозы, второй тип – чередующиеся 1→3- и 1→4-связанные остатки α- L-фукопиранозы [5]. Помимо сульфатных групп, которые, как правило, расположены при C-2, C-3 и/или C-4 углеродном атоме фукозного кольца [6, 7], имеются ацетатные группы в положениях C-4 (при 1→3-связанных остатков фукозы) и C-3 (при 1→4-связях) [7].

Интерес к проблеме исследования фукоидана растет, и в последнее десятилетие количество рецензируемых работ, посвященных изучению этого полисахарида, выросло в 3,6 раза. Фукоиданы обладают широким спектром биологической активности, в том числе проявляют противовирусное [8], противоопухолевое, противовоспалительное, антикоагулянтное [9] антитромбическое [10], антилипогенное и антиоксидантное [11, 12] действие, усиливают активность естественных киллеров, макрофагов, дендритных клеток и Т-клеток [13]; стимулируют гемопоэз [14] и т. д. Однако существуют ограничения его применения в связи с высокой молекулярной массой. Известно, что низкомолекулярные фукоиданы обладают улучшенными иммуномодулирующими, антиоксидантными свойствами [15–17], выраженным отбеливающим эффектом [16, 18]. Снижение молекулярной массы необходимо в том числе и для увеличения реакционной способности полисахарида.

Сегодня существует множество подходов к деполимеризации полимеров, в том числе природного происхождения, и включают химические, ферментативные, физические методы. Для химического гидролиза наиболее часто используют кислоты и перекись водорода [19]. Ферментативные методы деполимеризации применяют, в частности, для деградации фукоиданов с образованием олигомеров [20, 21]. Но в таких методах стоит вопрос о способах очистки конечного продукта, в особенности при использовании последнего для медицинских и фармацевтических целей. Кроме того, к недостаткам этих подходов можно отнести экологические проблемы, а также нежелательное разложение сопутствующих соединений, если речь идет о многокомпонентной системе [22]. Некоторые из способов, включающие применение концентрированных кислот (например, HCl), имеют низкий выход и плохую воспроизводимость [22], а также приводят к образованию нежелательных мономеров и олигомеров [23] или разрушению химической структуры.

К физическим методам деградации относят ультразвуковое воздействие. Применение ультразвука широко изучено для деградации синтетических полимеров [24] (например, полиэтилена [25], полистирола [26], полиакрилметакрилатов) [27]. Для деградации природных полимеров ультразвуковое воздействие было использовано еще в 1933 г. [28] и в дальнейшем применялось для обработки декстрана [29], пектина [30], карбоксиметилцеллюлозы [31]. Ультразвуковое воздействие связано с колебаниями давления вследствие формирования кавитационных пузырьков. Кавитация является источником запуска многих химических процессов в системе, в том числе инициирует радикальные реакции. Кроме того, коллапс кавитационных пузырьков сопровождается физическими эффектами в виде ударных волн и горячих точек, которые вносят значительный вклад в деградацию полимера [32].

Ультразвуковая обработка приводит к снижению молекулярной массы и вязкости раствора полимера, но не сопровождается значительным изменениям химической структуры [32, 33]. При этом разрыв полимерной цепи осуществляется, как правило, в центральной точке или в самых слабых местах структуры, и скорость разложения увеличивается с ростом молекулярной массы полимера [33]. В целом, преимущество метода ультразвукового обработки заключается в его быстроте, мягкости и экологичности [34]. Тем не менее ультразвуковая деполимеризация фукоидана рассмотрена только для одного представителя, выделенного из морского огурца [35], причем

физико-химические свойства получаемых частиц, в том числе влияние такой обработки на степень сульфатирования полисахарида, изучены не были. Поэтому целью работы явилось получение путем ультразвуковой обработки фукоидана его наноразмерной фракции, применимой для решения фармацевтических задач с изучением кавитационной активности в среде обработки.

Материалы и методы

Для ультразвуковой обработки использовали полисахарид, полученный из бурой водоросли Fucus vesiculosus по методике, представленной в работе [36], с некоторыми изменениями. Последующую очистку производили в соответствии с работой А.М. Урванцева, И.Ю. Бакунина, Н.Ю. Ким и др. [37]. Полученный полисахарид представлял собой светло-коричневый порошок, со степенью сульфатирования 22,79 %, с гидродинамическим размером частиц 10,4 ±2,7 µм, ИК-спектр: 3326 см⁻¹ (–OH), 1645 см⁻¹ (С-О), 1217, 1150 и 1085 см⁻¹ (S=O), 673 см⁻¹ (–СООН), 608 см⁻¹ (O=S=O).

В процессе ультразвуковой обработки был использован ультразвуковой процессор UIP1000hd мощностью 1000 Вт (Hielscher Ultrasonics GmbH, Германия). Все образцы были обработаны ультразвуковым воздействием в течение 40 мин с постоянной частотой 20 кГц и рабочей амплитудой 20, 40 и 80 %. Образцы объемом 100 мл и концентрацией фукоидана 10 мг/мл выдерживали при температуре 25 ± 1,0 °C. Во время обработки постоянство температурного режима поддерживалось с помощью ледяной бани с контролем температуры раствора, не превышающей 313 К, термодатчиком. Для работы подобрано невысокое значение концентрации полисахарида, так как известно, что степень деполимеризации полимеров уменьшается с увеличением концентрации раствора при сохранении подаваемой ультразвуковой мощности [25]. Измерение кавитации осуществлялось с помощью кавитометра.

После обработки для полученной фракции фукоидана была осуществлена оценка основных физико-химических показателей – гидродинамического диаметра, дзета-потенциала и степени сульфатирования. Наноразмерную фракцию отделяли путем фильтрования. Гидродинамический диаметр и электрохимический потенциал определяли с помощью Photocor Compact Z (ООО «Фотокор», Россия).

Определение степени сульфатирования осуществляли с помощью хлоридно-желатинового метода [38]. ВаCl₂-желатиновый раствор готовили следующим образом: 0,3 г желатина растворяли в 100 мл горячей воды (60–70 °C), затем выдерживали в холодильнике при 4 °C в течение ночи. В полученный раствор желатина вводили 2 г ВаCl₂ и оставляли на 2–3 ч при комнатной температуре [39, 40]. К 0,2 мл образца полисахарида вносили 3,8 мл 3%-й трихлоруксусной кислоты и 1 мл ВаCl₂-желатиновый раствор инкубировали, перемешивая в течение 15 мин, с последующим измерением абсорбции при 360 нм [41] с помощью спектрофотометра Cary 8454 UV–Vis Diode Array System (Agilent Technologies Bayan Lepas Free, Малайзия). Бланк содержал 0,2 мл деионизированной воды. Количественное содержание сульфогрупп определяли по калибровочному графику, где в качестве стандарта был использован Na₂SO₄. Уравнение регрессии было следующим: y = 0,029x + 0,0692, $R^2 = 0,96$, n = 6. Степень сульфогрупп (m2) к массе полисахарида (m1).

% сульфата =
$$(m2 / m1) \times 100.$$
 (1)

-585-

Результаты и обсуждение

При ультразвуковой обработке водного раствора фукоидана ультразвуком с частотой 20 кГц полисахарид подвергается деградации, что приводит к достоверному снижению размера частиц биополимера. Отслеживание процессов деградации было осуществлено путем определения изменения размера частиц фукоидана с помощью метода динамического рассеяния света.

При определении зависимости гидродинамического диаметра частиц наноразмерной фракции фукоидана от интенсивности ультразвукового воздействия была получена серия образцов. Для этого водные растворы фукоидана подвергали ультразвуковому воздействию при варьировании интенсивности ультразвуковой волны от 100 до 133 и 200 Вт/см², при этом обработку осуществляли в течение 40 мин при наличии охлаждающей рубашки и контроле температурного режима, не превышающего 313 К. Важно, что данный температурный режим обусловлен тем, что коллапсирующие пузырьки могут значительно увеличить температуру (до 5000 К) как в самом схлопывающемся пузыре, так и в области в непосредственной близости от пузыря [42]. Повышение температуры при ультразвуковом воздействии оказывает негативное влияние на скорость химических реакций, в том числе на скорость деполимеризации [25]. При повышении температуры раствора в кавитационные пузырьки попадают пары растворителя, что оказывает амортизирующий эффект при их схлопывании, что в свою очередь ведет к снижению силы ударной волны [25, 26]. В целом, сонохимические реакции имеют более высокие скорости при низких температурах [26].

В соответствии с рис. 1 наблюдается возрастание доли наноразмерной фракции фукоидана с ростом интенсивности ультразвукового воздействия. Средний гидродинамический диаметр полученных частиц, как и в случае молекулярной массы, имеет определенное значение для заданной интенсивности. Однако невысокий выход наноразмерной фракции фукоидана может быть связан с конформацией макромолекул полисахарида. Так, известно, что у разветвленных полисахаридов формы «клубка» разрыв цепи более затруднен, чем у линейных «палочковид-



Рис. 1 График зависимости размера (А) и объемной доли (Б) частиц фукоидана от интенсивности ультразвукового воздействия

Fig. 1. Dependence of the size (A) and volume fraction (B) of fucoidan particles on ultrasonic exposure

ных» макромолекул (например, хитозана), вследствие того, что линейная конформация приводит к накоплению «тянущих сил» вдоль всей цепи [43]. Возможно, что данное затруднение преодолевается при повышении интенсивности ультразвуковой волны.

Дальнейшая обработка раствора полисахарида во всех случаях (более 80 мин) не привела к заметному уменьшению размеров частиц и доли наноразмерной фракции, поэтому является нецелесообразной. При увеличении рабочей амплитуды с 20 до 80 % размер получаемых частиц фукоидана сократился в 1,3 раза (рис. 1), что может быть связано с достаточным временем для образования кавитаций. Минимальный средний гидродинамический диаметр частиц наблюдается в результате ультразвукового воздействия с интенсивностью 200 Вт/см² и составил 85,92±32,9 нм.

Таким образом, подтверждается тезис о том, что предел размера частиц, как и молекулярной массы, находится в прямой зависимости от интенсивности ультразвуковой волны.

Значительной характеристикой при определении влияния ультразвукового воздействия на фукоидан является определение степени сульфатирования обработанного полисахарида. Степень сульфатирования – важная характеристика при проявлении фукоиданом антикоагулянтного или антипролиферативного действия [44].

В работе был использован хлоридно-желатиновый метод определения содержания этерифицированной серы, который осуществлен с использованием негидролизованного фукоидана, что позволило провести оценку свободной («доступной») серы, способной вступать в химические взаимодействия, что важно при проявлении биологических свойств.

Как показано на рис. 2, в результате сонохимической обработки степень сульфатирования снижается на 3,63 %. Снижение степени сульфатирования сопровождается изменением электрохимического потенциала с –10,54 до –7,5 мВ. В результате можно сделать вывод о чувствительности сульфогрупп к ультразвуковому воздействию.

Важным параметром, характеризующим ультразвуковой процесс, выступает такое явление, как кавитация. Кавитация служит источником запуска многих химических процессов



Рис. 2. Степень сульфатирования исходного фукоидана (1) и обработанного ультразвуком с частотой 20 кГц в течение 40 мин (2)

Fig. 2. Degree of sulfation of native fucoidan (1), sonicated at a frequency of 20 kHz for 40 min (2)

в системе, в частности инициирует радикальные реакции. В результате схлопывания кавитационного пузырька создается ударная волна с образованием акустического потока, приводящего к формированию турбулентности из-за непрерывного формирования и схлопывания полостей в системе, при этом создаются ударные волны и горячие точки, которые вносят значительный вклад в деградацию полимера [32]. Поэтому помимо входных параметров ультразвука, используемого для генерации кавитации, необходимо осуществление измерения выходных сигналов, создаваемых кавитацией. В работе измерение кавитации осуществлялось с помощью кавитометра, действие которого основано на обработке спектра кавитационного шума, так называемого белого шума, принимаемого широкополосным гидрофоном, с последующим преобразованием акустического сигнала в электрический. Чем интенсивнее ударная волна, тем более широк спектр кавитационного шума и больше электрический сигнал. Измерение кавитационной активности в виде электрического сигнала осуществлялось во время ультразвукового воздействия на раствор полисахарида.

Исследование показало, что в ходе ультразвукового воздействия наблюдается снижение кавитации в течение первых 500 мс (рис. 3*A*). Однако затем на 6-й минуте воздействия наблюдается усиление электрического сигнала, то есть рост кавитации до максимального значения $14,1\pm0,37$ мВ, и затем этот сигнал снижается до невысоких значений от $5,2\pm0,47$ до $4,4\pm0,28$ мВ в пределах 40-й минуты (рис. 3*Б*).

Сильный электрический сигнал в течение первых миллисекунд, возможно, обусловлен высокой концентрацией газовых пузырьков в растворе. Так, одновременно осуществляется схлопывание изначально существующих газовых пузырьков в системе, а также вновь генерируемых [45]. Однако впоследствии высокая концентрация кавитационных пузырьков приводит к их кластеризации. В результате кластеризации пузырьки мешают друг другу схлопываться из-за экранирования, что вызывает изменение акустической эмиссии, а сохранение пузырьков, в свою очередь, может блокировать передачу звука через жидкость к гидрофону [46], в результате чего электрический сигнал снижается.



Рис. 3. График изменения кавитационной активности при ультразвуковом воздействии в течение первых 500 мс (А) и 40 мин (Б)

Fig. 3. Changes in the activity of cavitation under ultrasound exposure during the first 500 ms (A) and 40 min (B)

Таким образом, наблюдается первоначальное повышение с последующим снижением кавитационной активности.

Заключение

В работе выявлено действие высокоинтенсивной низкочастотной ультразвуковой обработки на физическо-химические характеристики фукоидана. Исследована квитационная активность в среде обработки, а также зависимость размера частиц полисахарида от интенсивности ультразвукового воздействия. Данный способ деструкции полисахарида позволил получить наноразмерную фракцию фукоидана со средним гидродинамическим диаметром частиц 85,92±32,9 нм. Преимуществом ультразвукового способа получения наноразмерной фракции фукоидана является возможность прямого использования полученного раствора, исключая стадию очистки, в создании лекарственных форм. Таким образом, ультразвуковая обработка фукоидана представляет собой экологически чистый, дешевый и эффективный метод модификации этого биополимера; его можно использовать для получения низкомолекулярных фракций фукоидана с предсказуемыми характеристиками.

Дальнейшая работа будет направлена на подбор способа создания носителя с последующей иммобилизацией тромболитического агента с использованием полученной наноразмерной фракции фукоидана.

Список литературы / References

1. Cong, Q., Chen, H., Liao, W., Xiao, F., Wang, P., Qin, Y., Dong, Q., Ding, K. Structural characterization and effect on anti-angiogenic activity of a fucoidan from Sargassum fusiforme. *Carbohydrate Polymers.* 2016. Vol. 136. P. 899–907.

2. Cuong, H. D., Thuy, T. T. T., Huong, T. T., Ly, B. M., Van, T. T. T. Structure and hypolipidaemic activity of fucoidan extracted from brown seaweed Sargassum henslowianum. *Natural Product Research.* 2015. Vol. 29 (5). P. 411–415.

3. Bilan, M. I., Grachev, A. A., Shashkov, A. S., Nifantiev, N. E., Usov, A. I. Structure of a fucoidan from the brown seaweed Fucus serratus L. *Carbohydrate Research. 2006.* Vol. 341 (2). P. 238–245.

4. Ale, M. T., Maruyama, H., Tamauchi, H., Mikkelsen, J. D., Meyer, A.S. Fucoidan from Sargassum sp. and Fucus vesiculosus reduces cell viability of lung carcinoma and melanoma cells in vitro and activates natural killer cells in mice in vivo. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011. Vol. 49 (3). P. 331–336.

5. Khatuntseva, E. A., Ustuzhanina, N. E., Zatonskii, G. V., Shashkov, A. S., Usov, A. I., Nifant'ev, N. E. Synthesis, NMR and conformational studies of fucoidan fragments 1: 1 desulfated 2,3and 3,4-branched trisaccharide fragments and constituting disaccharides. *Journal of Carbohydrate Chemistry. 2000.* Vol. 19 (9). P. 1151–1173.

6. Yao, Y., Yim, E. K. F. Fucoidan for cardiovascular application and the factors mediating its activities. *Carbohydrate Polymers. 2021.* Vol. 270. P. 118347.

 Li, B., Lu, F., Wei, X., Zhao, R. Fucoidan: structure and bioactivity. *Molecules*. 2008, Vol. 13 (8), P. 1671–1695. 8. Wang, W., Wu, J., Zhang, X., Hao, C., Zhao, X., Jiao, G., Shan, X., Tai, W., Yu, G. Inhibition of influenza A virus infection by fucoidan targeting viral neuraminidase and cellular EGFR pathway. *Scientific Reports. 2017.* Vol. 7. P. 1–14.

 Colliec, S., Fischer, A. M., Tapon-Bretaudiere, J., Boisson, C., Durand, P., Jozefonvicz,
J. Anticoagulant properties of a fucoidan fraction. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018. Vol. 64 (2). P. 143–154.

10. Cui, K.; Tai, W.; Shan, X.; Hao, J.; Li, G.; Yu, G. Structural Characterization and Anti-Thrombotic Properties of Fucoidan from Nemacystus Decipiens. *International Journal of Biological Macromolecules. 2018*, Vol. 120, P. 1817–1822.

11. Wang, S., Huang, C., Chen, C., Chang, C. Isolation and purification of brown algae fucoidan from Sargassum siliquosum and the analysis of anti-lipogenesis activity. *Biochemical Engineering Journal.* 2021. Vol. 165. P. 107798.

12. Wang, S., Huang, C., Chen, C., Chang, C., Huang, C., Dong, C., Chang, J. Structure and biological activity analysis of fucoidan isolated from Sargassum siliquosum. *ACS omega. 2020.* Vol. 5 (50). P. 32447–32455.

13. Etman S.M., Elnaggar Y.S.R., Abdallah O.Y. Fucoidan, a natural biopolymer in cancer combating: From edible algae to nanocarrier tailoring. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 147. P. 799–808.

14. Li, C., Niu, Q., Li, S., Zhang, X., Liu, C., Cai, C., Li, G., Yu, G. Fucoidan from sea cucumber Holothuria polii: Structural elucidation and stimulation of hematopoietic activity. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 154. P. 1123–1131.

15. Borazjani, N. J., Tabarsa, M., You, S. G., Rezaei, M. Improved immunomodulatory and antioxidant properties of unrefined fucoidans from Sargassum angustifolium by hydrolysis *Journal of Food Science and Technology. 2017.* Vol. 54 (12). P. 4016–4025

16. Fernando, I. P. S., Kim, D., Nah, J. W., Jeon, Y. J. Advances in functionalizing fucoidans and alginates (bio)polymers by structural modifications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 355. P. 33–48.

17. Yu, J., Li, Q., Wu, J., Yang, X., Yang, S., Zhu, W., Liu, Y. Fucoidan Extracted From Sporophyll of Undaria pinnatifida Grown in Weihai, China – Chemical Composition and Comparison of Antioxidant Activity of Different Molecular Weight Fractions. *Frontiers in Nutrition. 2021.* Vol. 8. P. 1–11.

18. Park E.J., Choi J. il. Melanogenesis inhibitory effect of low molecular weight fucoidan from Undaria pinnatifida. *Journal of Applied Phycology. 2017.* Vol. 29(5). P. 2213–2217.

19. Qin C.Q., Du Y.M., Xiao L. Effect of hydrogen peroxide treatment on the molecular weight and structure of chitosan. *Polymer Degradation and Stability.* 2002. Vol. 76 (2). P. 211–218.

20. Silchenko, A. S., Rasin, A. B., Kusaykin, M. I., Kalinovsky, A. I., Miansong, Z., Changheng, L., Malyarenko, O., Zueva, A. O., Zvyagintseva, T. N., Ermakova, S.P. Structure, enzymatic transformation, anticancer activity of fucoidan and sulphated fucooligosaccharides from Sargassum horneri. *Carbohydrate Polymers*. 2017. Vol. 175. P. 654–660.

21. Hwang, P., Yan, M., Kuo, K., Phan, N. N., Lin, Y. A mechanism of low molecular weight fucoidans degraded by enzymatic and acidic hydrolysis for the prevention of UVB damage // *Journal of Applied Phycology. 2016.* Vol. 29. P. 521–529.

22. Cui R., Zhu F. Ultrasound modified polysaccharides: A review of structure, physicochemical properties, biological activities and food applications. *Trends in Food Science and Technology. 2021*. Vol. 107. P. 491–508.

23. Kulicke, W.-M., Clasen, C., Lohman, C. Characterization of water-soluble cellulose derivatives in terms of the molar mass and particle size as well as their distribution. *Macromolecular Symposia*. 2005. Vol. 223 (1). P. 151–174.

24. Basedow A.M., Ebert K.H. Ultrasonic degradation of polymers in solution. *Advances in Polymer Science*. *1970*. P. 83–148.

25. Desai V., Shenoy M.A., Gogate P.R. Ultrasonic degradation of low-density polyethylene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2008.* Vol. 47 (9–10). P. 1451–1455

26. Price G.J., Paul F. S. Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gases on polystyrene in toluene. *Polymer. 1993.* Vol. 34 (19). P. 4111–4117.

27. Malhotra S. L. Ultrasonic solution degradations of poly (alkyl methacrylates). *Journal of Macromolecular Science – Chemistry. 2006.* Vol. 23 (6). P. 729–748.

Szent-Guorgyi A. Chemical and biological effects of ultra-sonic radiation. *Nature*. 1933. Vol. 131 (3304). P. 278–278.

29. Mason J., Cuthbert C., Brookfield A. Effect of ultrasound on the degradation of aqueous native dextran. *Ultrasonics Sonochemistry*. *1995*. Vol. 2 (1). P. 1–3.

30. Tiwari, B. K., Muthukumarappan, K., Donnell, C. P. O., Cullen, P. J., Muthukumarappan, K., Donnell, C. P. O., Cullen, P. J., Tiwari, B. K., Muthukumarappan, K., Donnell, C. P. O. Rheological properties of sonicated guar, xanthan and pectin dispersions. *International Journal of Food Properties*. *2010*. Vol. 13 (2). P. 223–233.

31. Pentti P. Ultrasonic degradation of aqueous carboxymethylcellulose: Effect of viscosity, molecular mass, and concentration. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008. Vol. 15. P. 644–648.

32. Gogate P.R., Prajapat A.L. Depolymerization using sonochemical reactors: A critical review *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015. Vol. 27. P. 480–494.

33. Yin, J. Y., Ma, L. Y., Siu, K. C., Wu, J. Y. Effects of ultrasonication on the conformational, microstructural, and antioxidant properties of konjac glucomannan. *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9. (3). P. 461

34. Yan, J.-K., Wang, Y.-Y., Ma, H.-L., Wang, Z.-B. Ultrasonic effects on the degradation kinetics, preliminary characterization and antioxidant activities of polysaccharides from Phellinus linteus mycelia. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016. Vol. 29. P. 251–257.

35. Guo, X., Ye, X., Sun, Y., Wu, D., Wu, N., Hu, Y., Chen, S. Ultrasound effects on the degradation kinetics, structure, and antioxidant activity of sea cucumber fucoidan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2014.* Vol. 62 (5). P. 1088–1095.

36. Zvyagintseva, T. N., Shevchenko, N. M., Popivnich, I. B., Isakov, V. V., Scobun, A. S., Sundukova, E. V., Elyakova, L. A. A new procedure for the separation of water-soluble polysaccharides from brown seaweeds. *Carbohydrate Research. 1999.* Vol. 322 (1–2). P. 32–39.

37. Урванцева, А. М., Бакунина, И. Ю., Ким, Н. Ю., Исаков, В. В., Глазунов, В. П., Звягинцева, Т. Н. Выделение очищенного фукоидана из природного комплекса с полифенолами и его характеристика. *Химия растительного сырья. 2004.* (3). Р. 15–24. [Urvantseva, A. M., Bakunina, I. Yu., Kim, N. Yu., Isakov, V. V., Glazunov, V. P., Zvyagintseva, T. N. Isolation of purified fucoidan from a natural complex with polyphenols and its characteristic. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2004. (3). P. 15–24. (In Russ.)].

38. Dodgson K. S.; Price R.G. A note on the determination of the ester sulphate content of sulphated polysaccharides. *Biochemical Journal*. *1962*. Vol. 84 (1). P. 106–110.

39. Sakthivel, R., Pandima Devi, K. Evaluation of physicochemical properties, proximate and nutritional composition of Gracilaria edulis collected from Palk Bay. *Food Chemistry.* 2015. Vol. 174. P. 68–74.

40. Saito, H., Yamagata, T., Suzuki, S. Enzymatic methods for the determination of small quantities of isomeric chondroitin sulfates. *Journal of Biological Chemistry. 1968.* Vol. 243 (7). P. 1536–1542.

41. Gracher, A. H. P., Santana, A. G.; Cipriani, T. R., Iacomini, M. A procoagulant chemically sulfated mannan. *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 136. P. 177–186.

42. Leonelli, C., Mason, T.J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. 2010.* Vol. 49 (9). P. 885–900.

43. Czechowska-Biskup, R., Rokita, B., Lotfy, S., Ulanski, P., Rosiak, J.M. Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound. *Carbohydrate Polymers. 2005.* Vol. 60 (2). P. 175–184.

44. Flórez-fernández N., López-garcía M., González-muñoz M. J. Ultrasound-assisted extraction of fucoidan from Sargassum muticum. *Journal of Applied Phycology*, 2017. Vol. 29. P. 1553–1561.

45. Hallow, D. M., Mahajan, A. D., McCutchen, T. E., Prausnitz, M. R. Measurement and correlation of acoustic cavitation with cellular bioeffects. *Ultrasound in Medicine and Biology. 2006.* Vol. 32 (7.) P. 1111–1122.

46. Verhaagen B., Fernández Rivas D. Measuring cavitation and its cleaning effect. *Ultrasonics* Sonochemistry. 2016. Vol. 29. P. 619–628.

47. Wang, Y., Xing, M., Cao, Q., Ji, A., Liang, H., Song, S. Biological activities of fucoidan and the factors mediating its therapeutic effects: a review of recent studies. *Marine Drugs. 2019.* Vol. 17 (3). P. 183.