

ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

М.Н. Качалкин, А.В. Воронин

ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» Минздрава России (Самара, Россия)

Для цитирования: Качалкин М.Н., Воронин А.В. Получение сорбентов для твердофазной экстракции бензойной кислоты из водных растворов. *Аспирантский вестник Поволжья*. 2023;23(1):36-40. doi: 10.55531/2072-2354.2023.23.1.36-40

■ Сведения об авторах

Качалкин М.Н. – аспирант кафедры химии Института фармации. ORCID: 0000-0003-4356-9435

E-mail: m.n.kachalkin@samsmu.ru

Воронин А.В. – д-р фарм. наук, доцент, директор Института фармации. ORCID: 0000-0002-8472-3796

E-mail: a.v.voronin@samsmu.ru

Рукопись получена: 15.10.2022

Рецензия получена: 16.01.2023

Решение о публикации: 06.02.2023

■ Аннотация

Цель – получение и определение некоторых свойств сорбентов на основе этилцеллюлозы для твердофазной экстракции бензойной кислоты из водных растворов.

Материал и методы. Для получения сорбентов для твердофазной экстракции были использованы следующие реактивы: этилцеллюлоза, меди сульфат пентагидрат, натрия гидроксид, бензойная кислота, вода очищенная, спирт этиловый 95%. Полученные образцы сорбентов на основе этилцеллюлозы исследовали методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR. Регистрацию и первичную обработку ИК-спектров, статистическую обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения Agilent Microlab PC Expert. Оценку сорбционной емкости сорбентов для ТФЭ проводили в динамическом режиме. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Измерение удельной поверхности синтезированных сорбентов проводили методом низкотемпературной азотной порометрии с применением приближения Брунауэра – Эммета – Теллера на приборе Autosorb 1 с использованием программного обеспечения Quantachrome ASIWin по известной методике.

Результаты. Предложена методика получения сорбента для твердофазной экстракции бензойной кислоты из водных растворов. ИК-спектроскопия полученных сорбентов не выявила значимых различий в химической структуре этилцеллюлозной матрицы и синтезированных образцов. Определены оптимальные концентрации этилцеллюлозы и бензойной кислоты в реакционной смеси для получения сорбента с максимальным значением сорбционной емкости – 19,2 мкг/г. Установлены различия в морфологической структуре поверхности этилцеллюлозной матрицы и полученных сорбентов. Удельная поверхность этилцеллюлозного сорбента с максимальным значением сорбционной емкости по бензойной кислоте составила 14,10 см²/г.

■ **Ключевые слова:** бензойная кислота; твердофазная экстракция; сорбент.

■ **Конфликт интересов:** не заявлен.

■ Благодарность

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

■ Список сокращений

ТФЭ – твердофазная экстракция.

PREPARATION OF SORBENTS FOR SOLID-PHASE EXTRACTION OF BENZOIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Maksim N. Kachalkin, Aleksandr V. Voronin

Samara State Medical University (Samara, Russia)

Citation: Kachalkin MN, Voronin AV. Preparation of sorbents for solid-phase extraction of benzoic acid from aqueous solutions. *Aspirantskiy vestnik Povolzhya*. 2023;23(1):36-40. doi: 10.55531/2072-2354.2023.23.1.36-40

■ Information about authors

Maksim N. Kachalkin – a postgraduate student of the Department of Chemistry of the Institute of Pharmacy. ORCID: 0000-0003-4356-9435

E-mail: m.n.kachalkin@samsmu.ru

Aleksandr V. Voronin – PhD, Associate professor, Director of the Institute of Pharmacy. ORCID: 0000-0002-8472-3796

E-mail: a.v.voronin@samsmu.ru

Received: 15.10.2022

Revision Received: 16.01.2023

Accepted: 06.02.2023

■ Abstract

Aim – to obtain sorbents based on ethylcellulose for solid-phase extraction of benzoic acid from aqueous solutions.

Material and methods. To create the sorbents for solid-phase extraction, we used the following reagents: ethyl cellulose, copper sulfate pentahydrate, sodium hydroxide, benzoic acid, purified water, ethyl alcohol 95%. The samples of ethyl cellulose-based sorbents were studied by Fourier transform IR spectrometry on an Agilent Cary 630 FTIR spectrometer. The Agilent Microlab PC

Expert software was used for registration and primary processing of IR spectra, and for statistical analysis. The capacity of sorbents for solid-phase extraction was evaluated in a dynamic mode. The microstructure of the samples was studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) on a Hitachi SU8000 electron microscope. The specific surface area of the synthesized sorbents was measured by low-temperature nitrogen porometry using the Brunauer – Emmett – Teller approximation, on the Autosorb 1 device, using the Quantachrome ASIWin software, according to a well-known technique.

Results. A method was proposed for obtaining a sorbent for solid-phase extraction of benzoic acid from aqueous solutions. The IR-spectrometry did not reveal significant differences between ethylcellulose samples and the obtained sorbent samples. The optimal concentrations of ethylcellulose and benzoic acid in the reaction mixture were determined to create a sorbent with a maximum capacity of 19.2 µg/g. The differences in the morphological structure of the surface of ethylcellulose matrix and obtained sorbents were described. The specific surface area of ethylcellulose sorbent with a maximum capacity for benzoic acid was 14.10 cm²/g.

- **Keywords:** benzoic acid; solid-phase extraction; sorbent.
- **Conflict of interest:** *nothing to disclose.*

▪ Acknowledgments

The authors thank the Department of Structural Studies of the IOH RAS for the study of samples by electron microscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Бензойная кислота и ее производные нашли широкое применение в медицине и фармации в качестве антимикробного, фунгицидного и консервирующего средства в производстве лекарственных препаратов. Существуют лекарственные средства, содержащие бензойную кислоту и ее производные, в качестве одного из основных компонентов, такие как «Базирон® АС», «Ацербин®», «Бензилбензоат» и др. [1]. В связи с этим вопрос о стандартизации данных групп лекарственных и косметических средств является актуальным.

Известны титриметрические, электрохимические, хроматографические, спектрофотометрические методики количественного определения бензойной кислоты в лекарственных и косметических средствах, продуктах питания и других многокомпонентных системах [2]. Основными способами пробоподготовки в вышеуказанных методах являются перегонка с водяным паром, твердо-жидкостная и жидкость-жидкостная экстракция [3]. В настоящее время в химическом анализе идет разработка и внедрение как классического варианта твердофазной экстракции (ТФЭ), так и твердофазной микроэкстракции с применением сорбентов различной природы. Также в литературе описаны комплексы бензойной кислоты с ионами меди, железа, кобальта, что используется для ее идентификации и количественного определения [4].

Использование сорбентов позволяет осуществлять очистку и/или изолирование аналитов различной химической природы, что приводит к повышению уровня селективности, точности и чувствительности исследования инструментальными методами анализа. Особое место в ТФЭ занимают сорбенты на основе производных целлюлозы. Известно использование различных типов производных целлюлозы для получения сорбентов для ТФЭ с целью определения уровня загрязнения некоторыми веществами объектов окружающей среды [2]. Однако ввиду высокой гидрофильности основного компонента — целлюлозы — для полученных сорбентов уровень селективности был достаточно низким. Применение некоторых модифицированных видов целлюлозы позволяет решить проблему низкой селективности. Например, этилцеллюлоза из-за высокого

содержания этоксильных групп обладает меньшим уровнем гидрофильности по сравнению с микрокристаллической целлюлозой, что упрощает процесс получения сорбентов и пробоподготовки анализируемых образцов на основе гидрофильных матриц.

ЦЕЛЬ

Получение и определение некоторых свойств сорбентов на основе этилцеллюлозы для твердофазной экстракции бензойной кислоты из водных растворов.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для получения сорбентов для ТФЭ были использованы следующие реактивы: этилцеллюлоза (степень замещения 48,0–49,5%, квалификация BioChemika, Fluka, Швейцария), меди сульфат пентагидрат (квалификация «х.ч.», АО «Вектон», РФ), натрия гидроксид (квалификация «х.ч.», АО «Вектон», РФ), бензойная кислота (квалификация «х.ч.», АО «Вектон», РФ), вода очищенная (ФС.2.2.0020.18), спирт этиловый 95% (ФС.2.1.0036.15).

Таблица 1 / Table 1

Концентрации этилцеллюлозы и бензойной кислоты в реакционной смеси для получения сорбентов
Concentrations of ethylcellulose and benzoic acid to obtain sorbents

| № образца | Концентрация раствора этилцеллюлозы, % | Концентрация раствора бензойной кислоты, % |
|-----------|--|--|
| 1 | 1,0 | 0,1 |
| 2 | 2,0 | 0,1 |
| 3 | 5,0 | 0,1 |
| 4 | 10,0 | 0,1 |
| 5 | 1,0 | 0,2 |
| 6 | 2,0 | 0,2 |
| 7 | 5,0 | 0,2 |
| 8 | 10,0 | 0,2 |
| 9 | 1,0 | 0,5 |
| 10 | 2,0 | 0,5 |
| 11 | 5,0 | 0,5 |
| 12 | 10,0 | 0,5 |
| 13 | 1,0 | 1,0 |
| 14 | 2,0 | 1,0 |
| 15 | 5,0 | 1,0 |
| 16 | 10,0 | 1,0 |

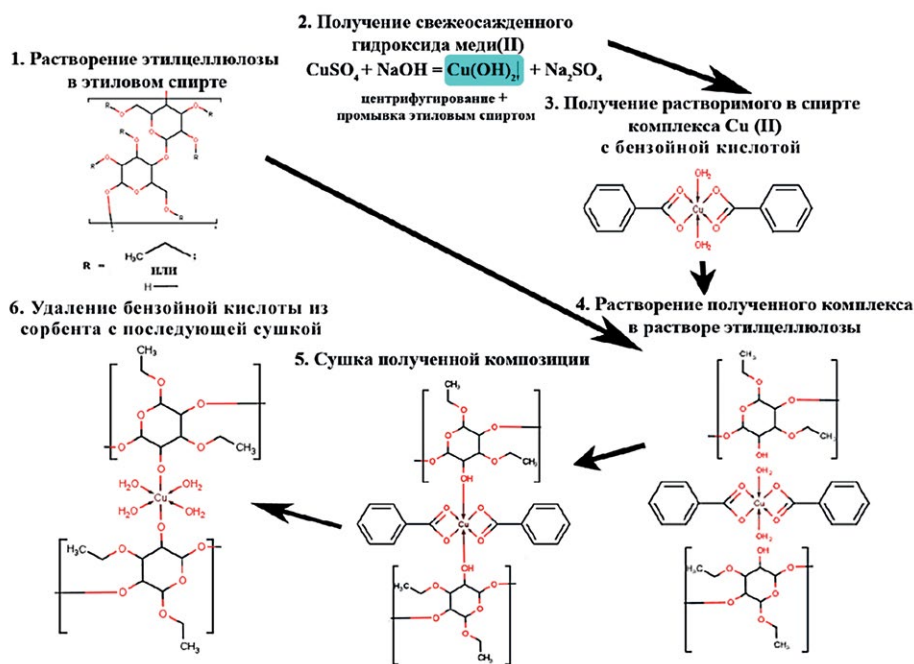


Рисунок 1. Схема получения сорбента для твердофазной экстракции бензойной кислоты из водных растворов.

Figure 1. A synthesis scheme for a sorbent for solid-phase extraction of benzoic acid from aqueous solutions.

Методика получения сорбентов для ТФЭ: точную навеску этилцеллюлозы (таблица 1) растворяли в 30 мл 95% спирта этилового при температуре 70–80°C (раствор А); 0,2 г меди сульфата пентагидрата растворяли в 30 мл воды очищенной и прибавляли 20 мл 1% свежеприготовленного раствора натрия гидроксида. Полученный осадок отделяли от раствора центрифугированием при 4000 об/мин в течение 5 минут и трижды промывали последовательно 50 мл воды очищенной и 50 мл спирта этилового. К полученному осадку прибавляли 50 мл раствора бензойной кислоты известной концентрации в 95% этиловом спирте и перемешивали при нагревании на водяной бане в течение 15 мин. Надосадочную жидкость отделяли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 5 мин (раствор Б). 30 мл раствора А и 20 мл раствора Б смешивали при нагревании на водяной бане при 40°C и высушивали в сушильном шкафу при 40°C до постоянной массы. Далее промывали последовательно 1% раствором натрия гидроксида и водой очищенной до отрицательной реакции на бензойную кислоту [5]. Дополнительно отсутствие бензойной кислоты подтверждали спектрофотометрическим методом при аналитической длине волны 225 нм на спектрофотометре СФ-56 (ООО «ОКБ СПЕКТР»). После полученные образцы высушивали при температуре 40°C до постоянной массы и измельчали до размеров частиц 0,5–1 мм. Общая схема получения сорбента представлена на рисунке 1.

Полученные образцы сорбентов на основе этилцеллюлозы исследовали методом ИК-спектromетрии с Фурье преобразованием на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR. ИК-спектры были зарегистрированы в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в соответствии с известной методикой в диапазоне волновых чисел (волн) от 4000 cm^{-1} до 650 cm^{-1} [6]. Регистрацию и первичную обработку ИК-спектров, статистическую обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения Agilent Microlab PC Expert.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 8–10 мм. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [7]. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [8]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи углеродной липкой ленты и напыляли на них проводящий слой (Au/Pd, 60/40) толщиной 5 нм при помощи

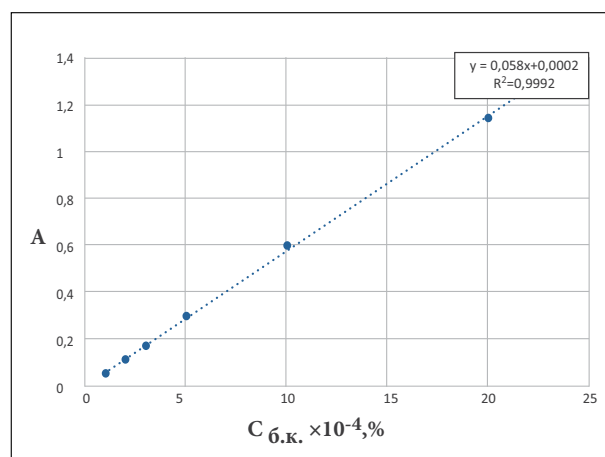


Рисунок 2. Градуировочный график для спектрофотометрического определения бензойной кислоты (аналитическая длина волны 225 нм, раствор сравнения – 0,1 моль/л раствор натрия гидроксида).

Figure 2. A calibration curve for spectrophotometry quantitation of benzoic acid (wavelength 225 nm, a reference solution – 0,1 mol/L sodium hydroxide solution).

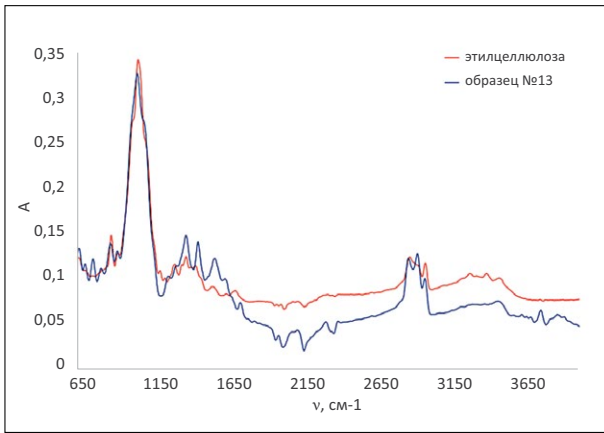


Рисунок 3. ИК-спектр этилцеллюлозы и образца сорбента №13.

Figure 3. IR-spectrum of ethylcellulose and sorbent sample No.13.

метода магнетронного распыления, описанного ранее [8].

Измерение удельной поверхности синтезированных сорбентов проводили методом низкотемпературной азотной порометрии с применением приближения

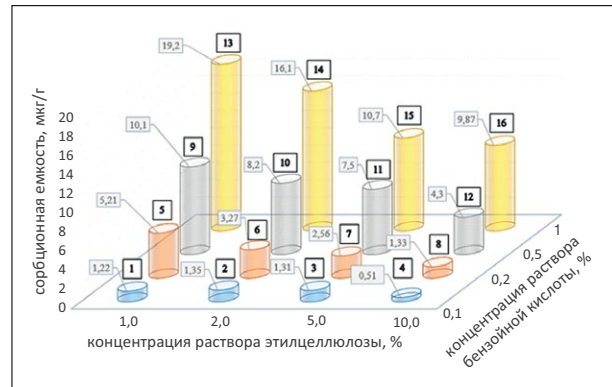


Рисунок 4. Распределение емкостей сорбентов в зависимости от концентрации этилцеллюлозы и бензойной кислоты в реакционной смеси.

Figure 4. The distribution of sorbent capacities depending on the concentration of ethylcellulose and benzoic acid in the reaction mixture.

Брунауэра – Эммета – Теллера на приборе Autosorb 1 с использованием программного обеспечения Quantachrome ASIWin по известной методике [9].

Оценку сорбционной емкости сорбентов для ТФЭ проводили в соответствии со следующей методикой:

в микроколонку высотой 10 см и диаметром 1 см помещали 1 г (точная навеска) образца сорбента, 1 мл пробы, содержащей 100 мкг бензойной кислоты (растворитель – вода очищенная), 5 мл воды очищенной, кондиционировали в течение 5 мин и элюировали последовательно 50 мл воды очищенной и 50 мл раствора 0,1 моль/л гидроксида натрия со скоростью 0,2 мл/мин, отбирали каждые 5 мл элюата и регистрировали оптическую плотность полученного раствора в кювете с толщиной оптического слоя – 1 см с аналитической длиной волны 225 нм (раствор сравнения – 0,1 моль/л раствор гидроксида натрия). Количественное содержание бензойной кислоты в элюате устанавливали с помощью предварительно построенного градуировочного графика в тех же условиях (**рисунок 2**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ИК-спектрометрии свидетельствуют о полной идентичности матрицы этилцеллюлозы и полученных образцов сорбентов. В качестве примера на **рисунке 3** представлен спектр

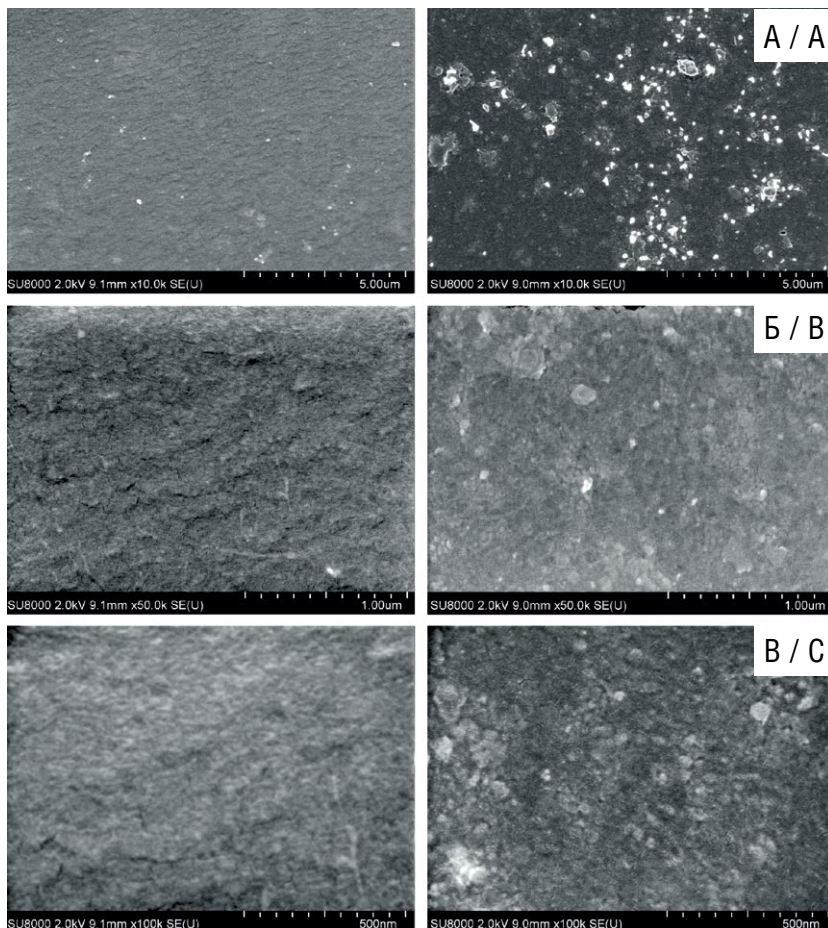


Рисунок 5. Микрофотографии этилцеллюлозной матрицы (слева) и образца сорбента №13 (справа). Разрешение: А – 5 мкм; Б – 1 мкм; В – 500 нм.

Figure 5. Microphotos of ethylcellulose matrix (left) and sorbent sample No.13 (right). Resolution: А – 5 μm; В – 1 μm; С – 500 nm.

образца сорбента №13. На спектре отмечены следующие полосы поглощения ν_{\max} , см^{-1} : 1050 (CO-C), 875 (C-O), 1375 (-O-C₂H₅), 1450 (C-H), 2850 (-CH₂-), 2915 (-CH₂-), 2965 (-O-C₂H₅).

По результатам оценки сорбционной емкости этилцеллюлозных сорбентов были установлены оптимальные параметры состава, обеспечивающие ее максимальное значение – 1% раствор этилцеллюлозы и 1% раствор бензойной кислоты. Образец сорбента №13 имеет максимальное значение сорбционной емкости, которое составляет 19,20 мкг бензойной кислоты на 1 г сорбента. Остальные образцы обеспечивали сорбционную емкость в диапазоне значений от 0,51 мкг/г до 16,10 мкг/г сорбента (рисунок 4).

На рисунке 5 представлены микрофотографии образцов с наибольшей сорбционной емкостью (образец №13), изготовленных с добавлением и без добавления в реакционную смесь бензойной кислоты. Образец, изготовленный без бензойной кислоты (матрица полимера), имеет однородную и гладкую поверхность со значением удельной поверхности 4,86 $\text{см}^2/\text{г}$. При этом образец, полученный с добавлением бензойной кислоты, обладает шероховатой структурой, характеризующейся относительно высоким значением удельной поверхности – 14,1 $\text{см}^2/\text{г}$. Наличие гидроксильных групп, участвующих в образовании координационных связей с ионом меди (II), связывающих бензойную кислоту, и высокое значение удельной поверхности сорбента вносят основной вклад в формирование сорбционной емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования была предложена методика получения этилцеллюлозного сорбента для твердофазной экстракции из водных растворов бензойной кислоты. ИК-спектрометрия полученных сорбентов не выявила значимых различий в химической структуре этилцеллюлозной матрицы и синтезированных образцов. Определены оптимальные концентрации этилцеллюлозы и бензойной кислоты в реакционной смеси для получения сорбента с максимальным значением сорбционной емкости – 19,20 мкг/г. Установлены различия в морфологической структуре поверхности этилцеллюлозной матрицы и полученных сорбентов. Удельная поверхность этилцеллюлозного сорбента с максимальным значением сорбционной емкости по бензойной кислоте составила 14,10 $\text{см}^2/\text{г}$.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. RMR – Register of Medicines of Russia. (In Russ.). [РЛС® – Регистр лекарственных средств России®]. Available et: <https://www.rlsnet.ru>
2. Moffat AC, Osselton MD, Widdop B, Watts J. *Clarke's Analysis of Drugs and Poisons*. 4th ed. London, 2011.
3. Sukhanov PT, Savina AG, Kushnir AA, Poluzhenkova EV. Benzoic and Benzoic acids concentration and determination in food and water mediums. *Analytics and Control*. 2018;22(2):92-116. (In Russ.). [Суханов П.Т., Савина А.Г., Кушнир А.А., Полуженкова Е.В. Концентрирование и определение бензойной и салициловой кислот в водных средах и продуктах питания. *Аналитика и контроль*. 2018;22(2):92-116]. doi: 10.15826/analitika.2018.22.2.003
4. Karimova NV, Benny Gerber R, Luo M, Grassian VH. Absorption spectra of benzoic acid in water at different pH and in the presence of salts: insights from the integration of experimental data and theoretical cluster models. *PCCP: physical chemistry chemical physics*. 2022;22(9):5046-5056. doi: 10.1039/c9cp06728k
5. General Pharmacopeial Article 1.2.2.0001.15 General reactions to authenticity. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV ed. Vol. 1. M., 2018. (In Russ.). [ОФС.1.2.2.0001.15 Общие реакции на подлинность. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 1. М., 2018].
6. General Pharmacopeial Article 1.2.1.1.0002.15 Infrared spectrometry. State Pharmacopoeia of the Russian Federation. XIV ed. Vol. 1. M., 2018. (In Russ.). [ОФС.1.2.1.1.0002.15 Спектрометрия в инфракрасной области. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 1. М., 2018].
7. Kachala VV, Khemchyan LL, Kashin AS, et al. Target-Oriented Analysis of Gaseous, Liquid and Solid Chemical Systems by Mass Spectrometry, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and Electron Microscopy. *Russ Chem Rev*. 2013;82(7):648-685. (In Russ.). [Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии. *Успехи химии*. 2013;82(7):648-685]. doi: 10.1070/RC2013v082n07ABEH004413
8. Kashin AS, Ananikov VP. A SEM study of nanosized metal films and metal nanoparticles obtained by magnetron sputtering Microscopy. *Russ Chem Rev*. 2011;60:2602-2607. doi: 10.1007/s11172-011-0399-x
9. Ivanec MG, Nevar TN, Savickaya TA, Grinshpan DD. *Morphology and porous structure of carbon sorbents*. In: Sviridovskie chteniya. Minsk, 2009. (In Russ.). [Иванец М.Г., Невар Т.Н., Савицкая Т.А., Гриншпан Д.Д. *Морфология и пористая структура углеродных сорбентов*. В кн.: Свиридовские чтения. Минск, 2009]. Available et: <https://elib.bsu.by/handle/123456789/15937>

■ Автор для переписки

Качалкин Максим Николаевич
Адрес: Самарский государственный медицинский университет,
ул. Чапаевская, 89, г. Самара, Россия, 443099.

■ Corresponding Author

Maksim N. Kachalkin
Address: Samara State Medical University, 89 Chapaevskaya st.,
Samara, Russia, 443099.

E-mail: m.n.kachalkin@samsmu.ru