

EDN: NWAQUY

УДК 54: 543.054.2.9

Sorption Activity of Octadecylsilica Gel-Based Material (Chromabond REF 730611) with Respect to Grosgegmin

Zoya V. Zykova*, Valeriia E. Mamedova,
Elizaveta A. Gorobets and Sergei V. Krivoshchekov
*Siberian State Medical University
Tomsk, Russian Federation*

Received 21.03.2023, received in revised form 11.10.2023, accepted 16.10.2023

Abstract. The sorption activity of octadecylsilica gel-based sorbent towards grosgegmin has been investigated. Dynamic sorption curves in the concentration range of $0.5\text{--}2.5 \times 10^{-3} \text{ mg/mL}$ grosgegmin in acetonitrile solutions were plotted. The sorption characteristics: volume before “slip”, equilibrium volume and retention volume were determined graphically. On the basis of the obtained data the dynamic capacity of the sorbent was calculated. It was found that varying the concentration of acetonitrile (MeCN) affects the sorption characteristics of the sorbent in the dynamic regime: with increasing concentration, the “volume to slip” and the retention volume decrease significantly. Thus, the dynamic capacity decreases: from 1.39 ± 0.02 at 10 % MeCN to $0.10 \pm 0.01 \text{ mg/g}$ at 50 % MeCN. Kinetic curves of sorption were constructed and it was shown that the maximum adsorption of grosgegmin is reached 4 minutes after contact with octadecylsilica gel in the medium of 20 % acetonitrile solution. The mechanism of polymolecular adsorption of grosgegmin according to the Brown-Emmett-Teller theory on the surface of octadecylsilica gel was determined. The values of sorption capacity from 0.0017 to 0.0252 mg/g obtained as a result of the work testify to the efficiency of using octadecylsilica gel for further solid-phase concentration of grosgegmin as a stage of preparation of samples of extracts of plant raw materials of cornflower for chromatographic analysis.

Keywords: grossehemin, solid-phase extraction, octadecylsilicagel, dynamic capacity, kinetic curves of sorption, sorption capacity.

Acknowledgment. The work was carried out within the framework of an agreement with the Ministry of Education and Science of Russia dated April 7, 2022 No. 075-11-2022-032.

© 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: zoya.zykova.2002@mail.ru

Citation: Zykova Z. V., Mamedova V. E., Gorobets E. A., Krivoshechekov S. V. Sorption activity of octadecylsilica gel-based material (Chromabond REF 730611) with respect to ginseng. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(4), 508–517. EDN: NWAQUY



Сорбционная активность материала на основе октадецилсиликагеля (Chromabond REF 730611) по отношению к гинсгемину

**З. В. Зыкова, В. Э. Мамедова,
Е. А. Горобец, С. В. Кривошеков**

*Сибирский государственный медицинский университет
Российская Федерация, Томск*

Аннотация. В работе исследована сорбционная активность сорбента на основе октадецилсиликагеля по отношению к гинсгемину. Построены динамические кривые сорбции в диапазоне концентраций $0,5-2,5 \times 10^{-3}$ мг/мл гинсгемина в ацетонитрильных растворах. Графически определены сорбционные характеристики: объём до «проскока», равновесный объём и объём удерживания. На основании полученных данных рассчитана динамическая ёмкость сорбента. Установлено, что варьирование концентрации ацетонитрила (MeCN) оказывает влияние на сорбционные характеристики сорбента в динамическом режиме: при увеличении концентрации объём до «проскока», объём удержания значительно уменьшаются. Так, динамическая ёмкость снижается: от $1,39 \pm 0,02$ при 10 % MeCN до $0,10 \pm 0,01$ мг/г при 50 % MeCN. Построены кинетические кривые сорбции и показано, что максимальная адсорбция гинсгемина достигается спустя 4 минуты после контакта с октадецилсиликагелем в среде 20 % раствора ацетонитрила. Определен механизм полимолекулярной адсорбции гинсгемина по теории Брауна-Эммета-Теллера на поверхности октадецилсиликагеля. Полученные в результате работы значения сорбционной ёмкости от 0,0017 до 0,0252 мг/г свидетельствуют об эффективности использования октадецилсиликагеля для дальнейшего твердофазного концентрирования гинсгемина как этапа подготовки проб экстрактов растительного сырья василька шероховатого для хроматографического анализа.

Ключевые слова: гинсгемин, твердофазная экстракция, октадецилсиликагель, динамическая ёмкость, кинетические кривые сорбции, сорбционная ёмкость.

Благодарность. Работа выполнена в рамках соглашения с Минобрнауки России от «07» апреля 2022 г. № 075-11-2022-032

Цитирование: Зыкова З. В., Мамедова В. Э., Горобец Е. А., Кривошеков С. В. Сорбционная активность материала на основе октадецилсиликагеля (Chromabond REF 730611) по отношению к гинсгемину. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(4). С. 508–517. EDN: NWAQUY

Введение

Сесквитерпеновые лактоны гваянового ряда, обладающие противоописторхозной и гиполлипидимической активностью [1], продуцируемые васильком шероховатым (*Centaurea scabiosa* L.) – дикорастущим и культивируемым многолетним травянистым растением, которое произрастает практически на всей территории Российской Федерации, являются перспективными молекулами-кандидатами для создания лекарственных препаратов на их основе. Один из данных представителей и стал объектом исследования, а именно гроссгемин (рис. 1).

Лекарственные растительные средства и сырье содержат широкий спектр соединений, экстрагирующихся совместно, что приводит к взаимному влиянию на аналитические сигналы при количественном определении. Для обеспечения необходимой степени очистки требуется применение селективного по отношению к аналиту, воспроизводимого и быстрого способа подготовки проб экстрактов лекарственного растительного сырья. Таким способом пробоподготовки, зарекомендовавшим себя во многих исследованиях как перспективный метод выделения сложных органических соединений из растительных объектов, [2] является твердофазная экстракция (ТФЭ).

В литературе описано достаточно много способов применения твердофазной экстракции для извлечения групп флавоноидов [3], экистероидов [4] и некоторых соединений терпенового ряда [5]. Однако, в отличие от других групп природных соединений, сорбционные характеристики сесквитерпеновых лактонов все еще не изучены. Тема «извлечение сесквитерпеновых лактонов» соответствует 7 % источников, размещенных в базе Scopus с 2000 года [6], что свидетельствует об актуальности разработки методик очистки и концентрирования сесквитерпеновых лактонов гваянового ряда и поиска оптимальных условий твердофазного концентрирования, как способа подготовки проб экстрактов лекарственного растительного сырья.

Октадецилсиликагель (ОДС), помимо широкой распространённости и доступности, наиболее часто используется для экстракции липофильных структур из растительного сырья, он обладает высокой устойчивостью к воздействию температуры, растворителя и pH в широком

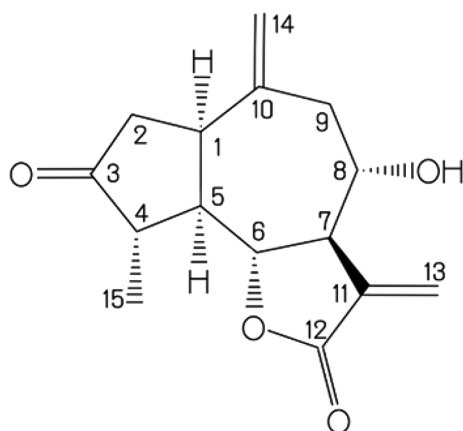


Рис. 1. Гроссгемин

Fig. 1. Grossgemin

диапазоне, обеспечивает возможность работы в градиентном режиме, именно поэтому в разрабатываемой методике твердофазного концентрирования гроссгемина предложено использовать ОДС в качестве сорбента.

Цель исследования: определение сорбционных характеристик октадецилсиликагеля по отношению к гроссгемину для дальнейшей разработки алгоритма подготовки водных и органических извлечений из растительного сырья василька шероховатого в методике количественного определения сесквитерпеновых лактонов гвайанового типа.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Для исследования собраны патроны (длина 55; диаметр 10 мм), заполненные 500±70 мг октадецилсиликагелем (Chromabond REF 730611, Германия, Северный Рейн-Вестфалия, размер частиц 45 мкм). Объект исследования стандартный образец предприятия (СОП СО ЦВТ – 002–01–21 – гроссгемин). Элюент – ацетонитрил (HPLC-grade, Fisher Chemical). Растворы приготовлены в условиях увеличения липофильности элюента (10 %, 20 %, 30 %, 50 % ацетонитрила).

Оборудование, используемое для осуществления эксперимента: спектрофотометр СФ 2000 (ОКБ «Спектр», Россия); мульти-ротатор Multi Bio RS-24 (BioSan, Латвия); микроцентрифуга microspin FV-2400 (BioSan, Латвия).

Динамический режим. Для определения сорбционных характеристик в динамическом режиме и подбора наиболее эффективного элюента подготавливали патроны в 2 стадии:

1. кондиционирование патронов 5 мл 100 % ацетонитрилом;
2. уравнивание 10 мл ацетонитрилом с той концентрацией, в которой приготовлен раствор гроссгемина для эксперимента.

Адсорбцию аналита измеряли путём пропускания стандартных ацетонитрильных растворов в диапазоне концентраций 0,0036–0,025 мг/мл, содержание аналита в каждой порции элюата (1 мл) определяли в кварцевых кюветах методом спектрофотометрии при длине волны 205±2 нм.

На основе полученных данных построены динамические кривые сорбции, из которых графически определены сорбционные характеристики [7]: объём удерживания (V_R) – объём от ввода компонента до 50 % его выхода из патрона; объём до «проскока» (V_B) – объём до выхода компонента из патрона; равновесный объём (V_E) – максимальный объём раствора с момента ввода до максимального выхода компонента из патрона; рассчитана динамическая ёмкость (ДЕ) в мг/г по следующей формуле:

$$ДЕ = \frac{V_R \times C_0}{m},$$

C_0 – концентрация исходного раствора, мг/мл; m – масса октадецилсиликагеля, г.

Статический режим. Определение величины сорбционной ёмкости и минимального времени для достижения сорбционного равновесия производили по следующей методике [8]:

Точные навески сорбента (около 0,5 г), конденсированного чистым ацетонитрилом и уравновешенного 20 % ацетонитрилом, помещали в пластиковые пробирки с крышечкой и добавляли

20 мл раствора гроссгемина в диапазоне концентраций от 0,005 до 0,07 мг/мл. Перемешивание производили при помощи мультиротатора, аликвоты 0,2 мл раствора отбирали в эппендорфы через интервалы времени (5, 7, 10, 15, 20, 40, 60 минут). Для осаждения частиц сорбента, взвешенных в растворе, производили центрифугирование. Оптическую плотность супернатанта измеряли в микрокуветках, по полученным данным производили расчет концентрации гроссгемина (методом сравнения со стандартным раствором). Эксперимент проводили при поддержании постоянной температуры 20 °С.

Сорбционную ёмкость (A_τ) в каждый момент времени определяли по формуле:

$$A_\tau = \frac{(C_0 - C_\tau)V_a}{m},$$

C_0 – концентрация исходного раствора, мг/мл; C_τ – концентрация пробы в момент времени, мг/мл; V_a – объём аликвоты, мл; m – масса сорбента, г.

Расчёт доверительного интервала для всех характеристик производили в программной среде Microsoft Excel с использованием критерия Стьюдента ($n=3$; $p=0,05$).

Результаты и обсуждение

Динамический режим. На основании полученных данных построены динамические кривые сорбции (рис. 2), имеющие сигмоидальную форму.

При пропуске первых миллилитров раствора с исследуемой концентрацией подвижной фазы большая часть гроссгемина адсорбируется на активных центрах октадецилсиликагеля,

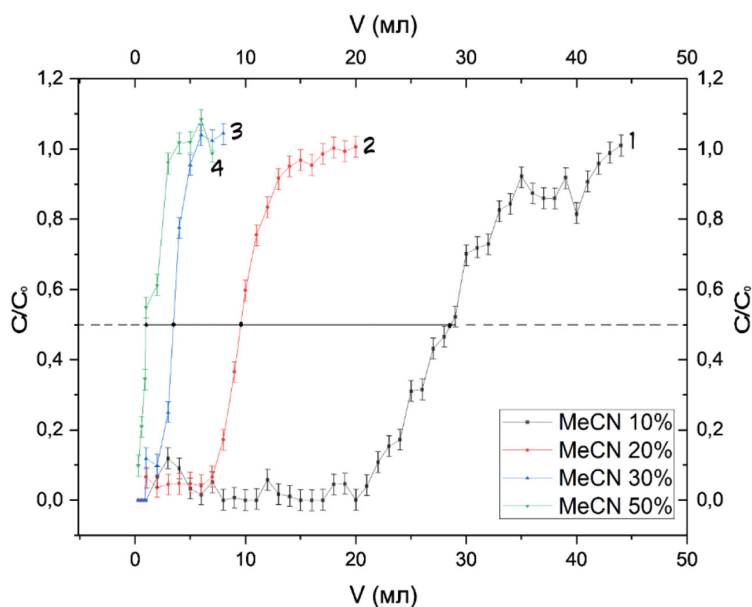


Рис. 2. Динамические кривые сорбции гроссгемина ($C=0,025$ мг/мл) с вариацией концентрации ацетонитрила: при 10 % ацетонитриле (1), 20 % ацетонитриле (2), 30 % ацетонитриле (3), 50 % ацетонитриле (4)

Fig. 2. Dynamic curves of grossgemin ($C=0,025$ mg/ml) sorption with variation in acetonitrile concentration: at 10 % acetonitrile (1), 20 % acetonitrile (2), 30 % acetonitrile (3), 50 % acetonitrile (4)

Таблица 1. Сорбционные характеристики гроссгемина (n=3)

Table 1. Sorption characteristics of grosgegemin (n=3)

Показатели	MeCN 10 %	MeCN 20 %	MeCN 30 %	MeCN 50 %
V_B , мл	20,00±0,01	6,33±0,31	3,47±0,03	2,08±0,06
V_R , мл	28,37±0,52	9,83±0,30	3,4±0,04	2,14±0,09
V_E , мл	43,33±0,47	18,3±5,44	5,0±0,54	3,33±0,31
ДЕ, мг/г	1,39±0,02	0,48±0,01	0,17±0,01	0,10±0,01

о чём свидетельствует стремящееся к нулю (около 0,1) значение относительной концентрации. Из экспериментальных кривых рассчитали значения «объема до проскока» и динамическую емкость (табл. 1).

Элюирование сорбента 50 и 30 % раствором ацетонитрила влечет за собой адсорбцию незначительного количества гроссгемина, данные концентрации подвижной фазы целесообразнее использовать для последующего элюирования гроссгемина с ОДС. При элюировании 10 % раствором ацетонитрила расчетные значения динамической ёмкости больше в 3–14 раз по сравнению с другими концентрациями, а сорбент обладает наиболее высокими характеристиками удержания гроссгемина, что в дальнейшем будет приводить к накоплению сопутствующих гидрофильных компонентов экстракта при концентрировании целевого анализа.

На основании полученных данных построен график зависимости «объёма до проскока» и динамической ёмкости от содержания ацетонитрила (рис. 3).

Из графической зависимости видно значительное снижение динамической емкости при содержании ацетонитрила в растворе более 25 %, поэтому для дальнейшей разработки методики твердофазного концентрирования гроссгемина из растительных экстрактов предложено использовать 20 % растворов ацетонитрила, для которых наблюдаются приемлемые значения ДЕ и V_B .

Циклы повторного использования. Для регенерации патронов, с целью вымывания анализа и дальнейшего исследования сорбционных характеристик использовали 5 мл 100 % ацетонитрила. Для защиты от попадания веществ из окружающей среды плотно закупоривали патрон парафиновой бумагой и хранили в закрытой ёмкости в холодильнике при температуре 4 °С.

Повторный эксперимент производили дважды по той же методике после восстановления и термостатирования патронов на основе ОДС (табл. 2).

Значения сорбционных характеристик в трех циклах кондиционирования варьируются в одних пределах и статистически незначимо отличаются друг от друга, что свидетельствует о возможности многократного использования для концентрирования анализа.

Статистический режим. Для выяснения минимального времени взаимодействия гроссгемина с ОДС [10–14] получены кинетические кривые сорбции (рис. 4). Эксперимент проводился в трех параллелях в одинаковых условиях.

Графики зависимости адсорбции показывают, что в начальный период вещество адсорбируется быстро, затем по мере приближения к равновесию сорбционный процесс замедляется,

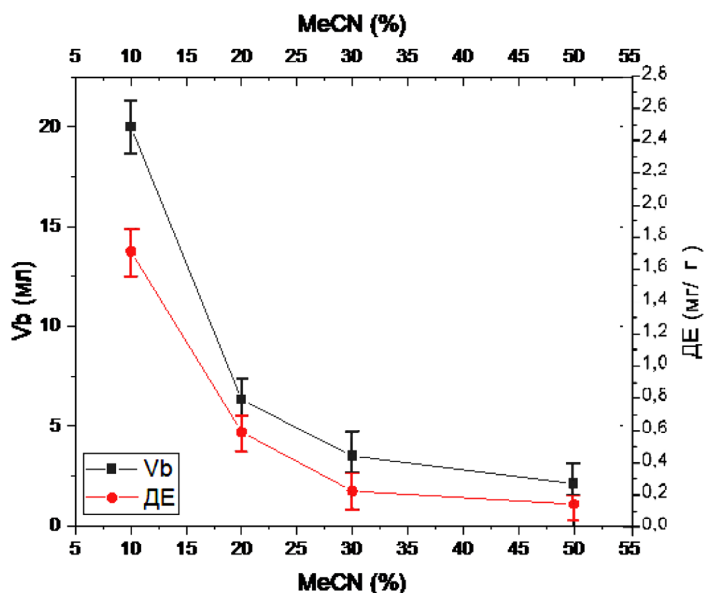


Рис. 3. Зависимость «объёма до проскока» от содержания ацетонитрила (1). Зависимость динамической ёмкости от процентного содержания ацетонитрила (2)

Fig. 3. Dependence of the “volume before spiking” on the percentage of acetonitrile (1). Dependence of dynamic capacity on percentage of acetonitrile (2)

Таблица 2. Сорбционные характеристики гроссгемина при элюровании 20 % ацетонитрилом (n=3)

Table 2. Sorption characteristics of grossgemin when eluting with 20 % acetonitrile (n=3)

	MeCN 20 %			
	V_E , мл	V_R , мл	V_B , мл	ДЕ, мг/г
1	18,33±7,32	9,83±0,40	9,97±0,15	0,48±0,01
2	15,33±2,62	8,77±0,59	7,00±0,01	0,42±0,02
3	13,33±0,42	10,03±0,36	6,33±0,42	0,48±0,02

идет на спад и выходит на плато. Минимальное время адсорбции, на основании полученных максимумов величины на графике, аналита варьируется от 4 до 6 минут. Такое короткое время может свидетельствовать о хорошей пористости поверхности сорбента, обеспечивающей активное протекание процесса, где в первую очередь заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью, и прочность сцепления уменьшается с увеличением степени заполнения. Величины сорбционной ёмкости составляют от 0,0017 до 0,0252 мг/г.

Реальная поверхность твёрдого тела неоднородна энергетически; адсорбция, как правило, не происходит в чётко локализованном месте, молекулы аналита взаимодействуют не только с сорбентом, но и между собой, вследствие чего адсорбция не ограничена образованием одного слоя. Поэтому реальные изотермы адсорбции чаще всего отклоняются от прямолинейной изотермы Ленгмюра (рис. 5).

Полученная зависимость величины адсорбции от концентрации имеет отклонения от прямолинейности, что свидетельствует о том, что на сорбенте осуществляется процесс

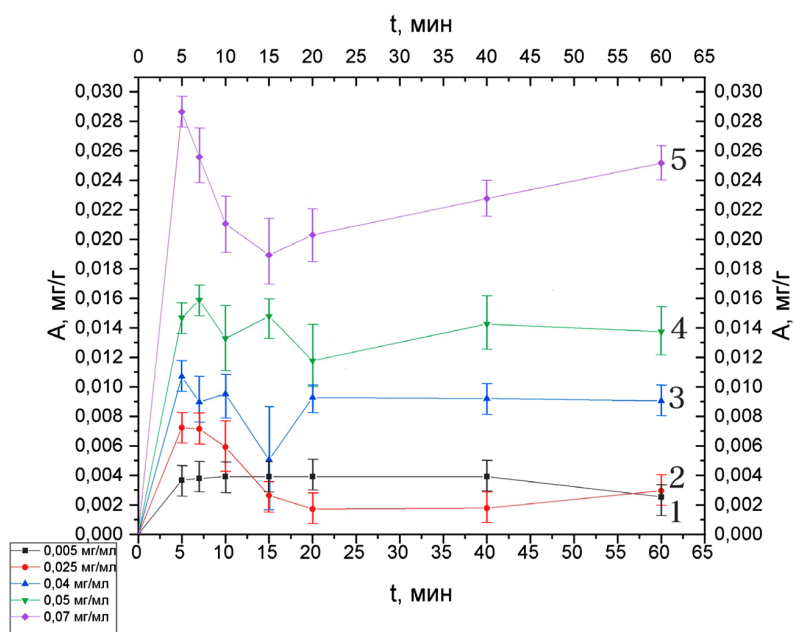


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции grossemim при разных концентрациях адсорбируемого вещества (n=3)

Fig. 4. Kinetic curves of grossemim sorption at different concentrations of sorbent substance (n=3)

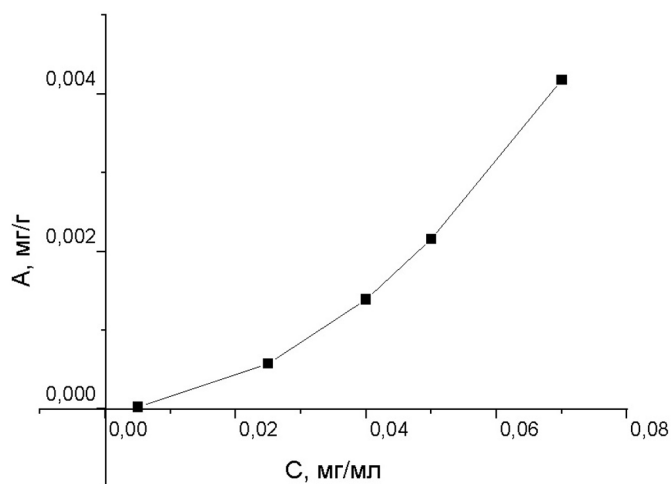


Рис. 5. Изотерма адсорбции (t 20 °C)

Fig. 5. Adsorption isotherm (t 20 °C)

более сложный, чем мономолекулярная адсорбция. На основании 5 типов адсорбций можно сказать о том, что полученная в ходе эксперимента изотерма адсорбции принадлежит к 3 типу, это значит, что в системе преобладают взаимодействия адсорбат-адсорбат и происходит процесс полимолекулярной адсорбции, которую описывает теория Брауна-Эммета-Теллера.

Заклучение. Определены величины сорбционной ёмкости, варьирующиеся в пределах от 0,0017 до 0,0252 мг/г и минимальное время адсорбции, составляющее менее 5 минут. Установлено, что уменьшение содержания ацетонитрила в динамических условиях увеличивает адсорбцию гроссгемина на октадецилсиликагеле, с оптимумом в диапазоне 15–25 % (об./об.). Установлена возможность повторного использования патронов на основе октадецилсиликагеля после регенерации. Предположено, что на сорбенте протекает процесс полимолекулярной адсорбции, описывающейся теорией БЭТ. Изученная сорбционная активность сорбента на основе С-18 по отношению к гроссгемину позволяет разработать алгоритм подготовки водных и органических извлечений из растительного сырья василька шероховатого перед хроматографическим анализом.

Список литературы / References

[1] Каминский И.П., Ермилова Е.В., Кадырова Т.В., Ларькина М.С., Дьяконов А.А., Белоусов М.В. Антирадикальная активность экстрактов из растений рода *Centaurea* флоры Сибири. *Химия растительного сырья*. 2019. 4. 173–179. [Kaminsky I.P., Ermilova E.V., Kadyrova T.V., Larkina M.S., Diakonov A.A., Belousov M.V. Anti-radical activity of extracts from plants of the genus *Centaurea* flora of Siberia. *Chemistry of plant raw materials*. 2019. 4. 173–179. (In Rus.)]

[2] Сычев К.С., Даванков В.А. Материалы и методы пробоподготовки в хроматографии: твердофазное концентрирование и адсорбционная очистка. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2004. 1. 5–28. [Sychev K.S., Davankov V.A. Materials and methods of sample preparation in chromatography: solid-phase concentration and adsorption purification. *Sorption and Chromatographic Processes*. 2004. 1. 5–28. (In Rus.)]

[3] Шилько Е.А., Милевская З.А., Термедашев В.В., Киселева Н.В. Сорбционные характеристики сорбентов для твердофазной экстракции фенольных соединений из экстрактов лекарственных растений. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. 2. 157–167. [Shilko E.A., Milevskaya Z.A., Temerdashev V.V., Kiseleva N.V. Sorption characteristics of sorbents for solid-phase extraction of phenolic compounds from extracts of medicinal plants. *Sorption and chromatographic processes*. FGBOU VPO “Kuban State University”. 1. 157–167. (In Rus.)]

[4] Оленников Д.Н., Кашенко Н.И. Методика быстрого анализа 20-гидроксиэкдизона в растениях и папоротниках с применением твердофазной экстракции на полиамиде и микроколоночной ВЭЖХ-УФ. *Химия растительного сырья*. 2018. 3. 41–52. [Olennikov D.N., Kashchenko N.I. Methodology of rapid analysis of 20-hydroxyecdysone in plants and ferns using solid-phase extraction on polyamide and microcolumn HPLC-UV. *Chemistry of plant raw materials*. 2018. 3. 41–52. (In Rus.)]

[5] Оленников Д.Н., Кашенко Н.И. Фитоэктистероиды родов *Serratula* L. и *Klasea* Cass. (Asteraceae): хеморазнообразие, методы выделения и анализа. *Химия растительного сырья*. 2017. 4. 123–135. [Olennikov D.N., Kashchenko N.I. Phytoecdysteroids of genera *Serratula* L. and *Klasea* Cass. (Asteraceae): chemodiversity, methods of isolation and analysis. *Chemistry of plant raw materials*. 2017. 4. 123–135 (In Rus.)]

[6] Brás Teresa, Neves Luísa A., Crespo João G., Duarte Maria F. Advances in sesquiterpene lactones extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2022. 158–165.

[7] Медведев Е.И., Родинков О.В. Оптимизация условий сорбционного концентрирования фенола из водных растворов на активированном угле. *Вестник СПбГУ*. 2016. 2. 224–230. [Medvedev E. I., Rodinkov O. V. Optimization of conditions for sorption concentration of phenol from aqueous solutions on activated carbon. *Vestnik SPbSU*. 2016. 2. 224–230. (In Rus.)]

[8] Сагитова А.Ф., Куковинец О.С. Исследование сорбционной активности фармакофор-содержащих пектинов по отношению к катионам кобальта (II). *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. 4. 527–535. [Sagitova A. F., Kukovinetz O. S. Study of the sorption activity of pharmacoporous pectins in relation to cations of cobalt (II). *Sorption and chromatographic processes*. 2018. 4. 527–535. (In Rus.)]

[9] Ch. Siva Kesava Raju, Subramanian M. S. DAPPA grafted polymer: an efficient solid phase extractant for U(VI), Th(IV) and La(III) from acidic waste streams and environmental samples. *Talanta*. 2005. 8. 81–89.

[10] Lian-Jun Bao, *yz Xiaoqin Wu, z Fang Jia, z Eddy Y. Zeng, yx and Jay Ganz Isotopic exchange on solid-phase micro extraction fiber in sediment under stagnant conditions: implications for field application of performance reference compound calibration. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2015. 8. 1978–1985.

[11] Wenlin Zhao, Bozhi Ren, Andrew Hursthouse and Feng Jiang The adsorption of Mn(II) by insolubilized humic acid. *Water Science & Technology*. 2020. 1. 1–12.

[12] Dobrzyńska Joanna, Dąbrowska Marzena, Olchowski Rafał, Dobrowolski Ryszard. An ion-imprinted thiocyanato-functionalized mesoporous silica for preconcentration of gold(III) prior to its quantitation by slurry sampling graphite furnace AAS. *Microchimica Acta*. 2018. 185. 1–9.

[13] Smolinska-Kempisty Katarzyna, Wolska Joanna, Bryjak Marek. Molecularly Imprinting Microfiltration Membranes Able to Absorb Diethyl Phthalate from Water. *Membranes*. 2022. 185. 1–19.

[14] Mahdieh Mozaffari Majd, Vahid Kordzadeh-Kermani, Vahab Ghalandari, Anis Askari, Sillanpää. Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*. 2022. 812.