



ЖУРНАЛ
БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ХИМИЯ

JOURNAL
OF THE BELARUSIAN STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY

Издается с января 1969 г.
(до 2017 г. – под названием «Вестник БГУ.
Серия 2, Химия. Биология. География»)

Выходит один раз в полугодие

1

2023

МИНСК
БГУ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор	ИВАШКЕВИЧ О. А. – академик НАН Беларуси, доктор химических наук; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: ivashkevich@bsu.by
Заместитель главного редактора	СВИРИДОВ Д. В. – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. E-mail: sviridov@bsu.by
Ответственный секретарь	ВОРОБЬЕВА С. А. – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред учреждения БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь. E-mail: vorobyova@bsu.by

<i>Агабеков В. Е.</i>	Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Бильдюкевич А. В.</i>	Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Гапоник Н.</i>	Дрезденский технический университет, Дрезден, Германия.
<i>Кокозей В.</i>	Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина.
<i>Кокорин А.</i>	Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия.
<i>Кулак А. И.</i>	Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь.
<i>Левчик С.</i>	Научно-исследовательский центр компании «Израэл кэмикл лимитэд – индастриэл про- дактс», Крев-Кёр, США.
<i>Пармон В.</i>	Сибирское отделение Российской академии наук, Новосибирск, Россия.
<i>Рогач А.</i>	Городской университет Гонконга, Гонконг, Китай.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-chief	IVASHKEVICH O. A. , academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: ivashkevich@bsu.by
Deputy editor-in-chief	SVIRIDOV D. V. , corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: sviridov@bsu.by
Executive secretary	VOROBYOVA S. A. , PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus. E-mail: vorobyova@bsu.by
<i>Agabekov V. E.</i>	Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Bildyukevich A. V.</i>	Institute of Physical and Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Gaponik N.</i>	Technische Universität Dresden, Dresden, Germany.
<i>Kokorin A.</i>	Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
<i>Kozay V.</i>	Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine.
<i>Kulak A. I.</i>	Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.
<i>Levchik S.</i>	Research Centre of Israel Chemicals Limited – Industrial Products, Creve Coeur, USA.
<i>Parmon V.</i>	Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia.
<i>Rogach A.</i>	City University of Hong Kong, Hong Kong, China.

УДК 544.032+546.18+614.841.3

МЕХАНИЗМ ОГНЕЗАДЕРЖИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ АЗОТ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРЕНОВ В ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В. В. БОГДАНОВА¹⁾, О. И. КОБЕЦ¹⁾, О. Н. БУРАЯ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Обобщены исследования по выявлению механизма огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения в синтетических карбоцепных (полиэтилен, полипропилен), гетероцепных (пенополиуретан) и природных коксующихся (древесина, торф) полимерах. В качестве замедлителей горения использованы органические и (или) неорганические азот- и фосфорсодержащие синтетические продукты. Механизм огнезадерживающего действия синтезированных замедлителей горения устанавливали по результатам исследования физико-химических, физико-механических свойств и состава продуктов термолитического разложения полимерных композиций с различным уровнем огнестойкости. Определено содержание ингибирующих элементов (азота, фосфора) в исходных и прогоревших полимерных композициях для достижения ими нормативного уровня огнестойкости. Обнаружено различие между факторами, оказывающими определяющее влияние на прекращение горения карбоцепных, гетероцепных и коксующихся полимеров. Сделан вывод о механизме синергического действия азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения, заключающийся в участии фосфора в образовании теплоизолирующих вспененных структур в конденсированной фазе и в поступлении летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу.

Ключевые слова: азот- и фосфорсодержащие замедлители горения; полиэтилен; полипропилен; пенополиуретан; древесина; торф; механизм синергического действия антипиренов.

Образец цитирования:

Богданова ВВ, Кобец ОИ, Бурая ОН. Механизм огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полимерах различных классов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2023;1:3–19. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-3-19>

For citation:

Bogdanova VV, Kobets OI, Buraya ON. The mechanism of the nitrogen- and phosphorus-containing fire retardants action in polymers of various classes. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2023;1:3–19. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-3-19>

Авторы:

Валентина Владимировна Богданова – доктор химических наук, профессор; заведующий лабораторией огнетушащих материалов.

Ольга Игоревна Кобец – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории огнетушащих материалов.

Оксана Николаевна Бурая – научный сотрудник лаборатории огнетушащих материалов.

Authors:

Valentina V. Bogdanova, doctor of science (chemistry), full professor; head of the laboratory of fire retardant materials. bogdanova@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8557-9925>

Olga I. Kobets, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of fire retardant materials. kobetsoi@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6702-7430>

Oksana N. Buraya, researcher at the laboratory of fire retardant materials. 727989erucamide@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6241-1281>

THE MECHANISM OF THE NITROGEN- AND PHOSPHORUS-CONTAINING FIRE RETARDANTS ACTION IN POLYMERS OF VARIOUS CLASSES

V. V. BOGDANOVA^a, O. I. KOBETS^a, O. N. BURAYA^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaia Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: O. I. Kobets (kobetsoi@mail.ru)

A generalisation of studies on the identification of the mechanism of fire-retarding action of nitrogen- and phosphorus-containing flame retardants in synthetic carbochain (polyethylene, polypropylene), heterochain (polyurethane) and natural coking (wood, peat) polymers has been carried out. Synthetic ammonium metal phosphates with a wide range of physico-chemical and thermal properties were used as flame retardants. The mechanism of the fire retardant action of the synthesised products was determined from the results of a study of the physico-chemical, physico-mechanical properties and composition of the thermolysis products of polymer compositions with different levels of fire resistance. The content of inhibitory elements (nitrogen, phosphorus) in the initial polymer compositions was determined to achieve the standard level of fire resistance. A difference has been established between the factors that have a decisive influence on the cessation of combustion of carbochain, heterochain, and coking polymers. A conclusion is made about the mechanism of the synergistic action of nitrogen- and phosphorus-containing flame retardants, which consists in the participation of phosphorus in the formation of heat-insulating foam structures in the condensed phase and in the entry of volatile nitrogen-containing flame retardants's into the gas phase.

Keywords: nitrogen- and phosphorus-containing flame retardants; polyethylene; polypropylene; polyurethane foam; wood; peat; mechanism of flame retardants's synergistic action.

В настоящей работе представлены результаты исследований по выявлению механизма огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полиэтилене (ПЭ), полипропилене (ПП), пенополиуретане (ППУ), а также для древесины и торфа.

Одним из основных недостатков природных и синтетических полимерных материалов (древесина, торф, ПЭ, ПП, ППУ) является их высокая горючесть. Горение полимерных материалов – это многостадийный процесс их разложения, испарения и сгорания, который можно представить как совокупность отдельных процессов, протекающих в конденсированной и газовой фазах. Выделяющееся в процессе горения тепло частично расходуется на превращение новой партии горючего материала в газообразные продукты. Горение твердых горючих материалов (ТГМ) в присутствии замедлителей горения сопровождается превращениями полимеров и антипиренов с образованием продуктов деструкции и их взаимодействия [1–12]. В основном ингибирование горения природных и синтетических ТГМ систематизировалось по отдельности [13–18], что затрудняет получение информации о факторах, оказывающих доминирующее влияние на процессы горения полимерных материалов различной химической природы, протекающие в конденсированной и газовой фазах.

В рамках выполнения цикла исследований проводился направленный синтез антипиренов и регулирование их огнезащитно-огнетушащей эффективности для синтетических карбоцепных, гетероцепных и природных коксующихся полимеров на основе определения процессов, способствующих прекращению горения этих материалов.

В качестве замедлителей горения, как правило, применяются органические и неорганические азот- и фосфорсодержащие соединения или их смеси. Они являются наиболее экологичными и не образуют токсичных продуктов термического разложения по сравнению с галогенсодержащими ингибиторами горения [19–24]. Использование в настоящем исследовании синтетических продуктов обусловлено возможностью регулировать на стадии синтеза их рецептурный состав и физико-химические свойства (образование изолирующих расплавов, вспененных структур и летучих ингибиторов горения), что отличает эти продукты от известных соединений, имеющих конечные определенные физико-химические свойства. Огнезащитную обработку древесины, торфа, ППУ проводили аммонийными металлофосфатами (АМФ) катионного и анионного состава ($[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Me}^{2+}$, $\text{Me}^{3+}]$, $[\text{HPO}_4^{2-}$, H_2PO_4^- , $\text{PO}_4^{3-}]$), которые синтезировали по описанным методикам [25; 26]. В целях обеспечения экономичности средств защиты от пожаров и их безопасности для природных объектов в синтезе огнезащитных составов для природных горючих материалов использовали недефицитное природное минеральное сырье, имеющее следующий химический состав основных компонентов в пересчете на оксиды: трепел (70 мас. % SiO_2 , 11,5 мас. % Al_2O_3 , 1,3 мас. % CaO , 1,5 мас. % Fe_2O_3 , 0,7 мас. % MgO), мел (54,9 мас. % CaO , 43,9 мас. % CO_2), доломит (30,0 мас. % CaO , 20,5 мас. % MgO , 46,3 мас. % CO_2), бентонит (35 мас. % SiO_2 , 27,3 мас. % CaO ,

11 мас. % Al_2O_3 , 2,5 мас. % Fe_2O_3 , 0,1 мас. % TiO_2). Для придания полиолефинам огнестойких свойств использовали синергическую смесь полифосфата аммония (ПФА) и продукта А-1, полученного в результате взаимодействия при нагревании карбамида ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) и алифатического изоцианата и имеющего формулу элементарного звена $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

Для определения механизма огнезадерживающего действия синтезированных огнезащитных составов (ОС) проводили исследование продуктов термолитического разложения полимерных композиций с различным уровнем огнезащитных свойств. Суммарное поступление азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу (в пересчете на азот и фосфор) определяли по разнице содержания азота и фосфора в непрогретых образцах и в индивидуальных или огнезащищенных полимерах (в граммах в пересчете на 100 г композиции) с учетом потери массы образцами, прогретыми в течение 10 мин при температурах от 200 до 500 °С с интервалом 100 °С. При этом моделировали градиент температур 200–500 °С, реализующийся в горючем материале на различном расстоянии от поверхности горения ТГМ [1; 27]. Содержание азота и фосфора в твердых продуктах термообработки образцов исследовали микрохромовым методом Тюрина [28] и спектрофотометрическим методом [29] соответственно. Для определения хлора исследуемые образцы прогревали в токе азота в течение 20 мин. Выделяющийся хлороводород поглощали дистиллированной водой, содержание галогена устанавливали методом Шенигера [30].

Данные о составе газообразных продуктов термолитического разложения полиолефинов (ПП, ПЭ) и огнезащищенных композиций на их основе получали на хроматографе «Хром-5» с пламенно-ионизационным детектором («Лабораторные приборы», Чехия). В качестве эталона использовали пропан-бутановую смесь. Количество гель-фракции в продуктах термолитического разложения огнезащищенных полиолефиновых композиций находили путем определения содержания нерастворимого полимерного остатка после кипячения исследуемых проб в ортоксилале в аппарате Сокслета [31].

Огневые испытания полиолефиновых композиций с установлением категории стойкости к горению (ПВ-0, ПВ-1, ПВ-2) проводили по ГОСТ 28157-89¹ (метод Б). Так как этот стандарт не распространяется на пластмассы, которые при воздействии пламени коробятся или подвергаются усадке, что характерно для ППУ, определение группы горючести ППУ проводили в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89² по значению максимального приращения температуры и потере массы во время огневых испытаний. Огнезащитные (потеря массы при горении (Δm_d)) и огнетушащие (удельный расход на тушение) свойства ОС для древесины устанавливали соответственно по ГОСТ 16363-98³ и лабораторной методике [32] с использованием модельных очагов пожара класса А при уменьшении в 2 раза длины и сечения деревянных брусков. Эффективность тушения торфа определяли по потере массы (Δm_t) огнезащищенными образцами при воздействии на них пламени [33]. Исходя из того что огнезащитные свойства ОС для древесины и торфа характеризовались потерей массы (Δm) огнезащищенными образцами при пламенном воздействии на них по отдельности, для оценки общего огнезащитного действия ОС использовали показатель комплексной эффективности, представляющий собой сумму Δm_d и Δm_t .

Условную вязкость реакционных компонентов ППУ марки «Изолан-125» (компонент А – полиол (ООО «Изолан», Россия); компонент Б – изоцианат (*Yantai Wanhua Polyurethanes*, Китай)) в присутствии антипирена рассчитывали согласно ГОСТ 8420-74⁴ по времени непрерывного истечения (в секундах) определенного объема материала через калибровочное сопло вискозиметра ВЗ-246 (ООО «К-М», Россия), соответствующего ГОСТ 9070-75⁵. Нагрузку разрушения образцов ППУ (30 × 20 × 10 мм), прогретых в интервале температур 300–500 °С (до постоянной массы), определяли с помощью лабораторной методики [34] по массе груза (в граммах), потребовавшегося для продавливания пенококса индентором на заданную глубину (1 мм).

Высоту вспененного слоя, как показателя термоизолирующей способности продуктов термообработки исходных ОС, измеряли после их изотермического прогрева при 350 °С в течение фиксированного времени [35]. Коэффициент растекаемости расплавов ОС по длине (F_L), характеризующий экранирующие свойства ОС для лесных горючих материалов, древесины и торфа, определяли согласно ГОСТ Р 50045-92⁶. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры поверхности срезов коксовых остатков ППУ после огневых испытаний исходных и огнезащищенных образцов проводили

¹ГОСТ 28157-89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. М. : Изд-во стандартов, 1989. 10 с.

²ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. М. : Стандартинформ, 2006. 9 с.

³ГОСТ 16363-98. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. Введ. 07.01.1999. Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2002. 11 с.

⁴ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. М. : Изд-во стандартов, 1975. 12 с.

⁵ГОСТ 9070-75. Вискозиметры для определения условной вязкости лакокрасочных материалов. Технические условия. М. : Изд-во стандартов, 1977. 12 с.

⁶ГОСТ Р 50045-92. Эмали стекловидные. Определение характеристик текучести. Испытание на растекаемость. М. : Госстандарт России, 1993. 6 с.

с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгенофазовый анализ исходных, термообработанных ОС и огнезащищенных полиолефиновых композиций проводили на дифрактометре ДРОН-2 (ИЦ «Буревестник», Россия) с использованием CuK_α -излучения. Для идентификации кристаллических фаз применяли базу данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) [36]. Комплексный термический анализ (дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ)) проводили в интервале температур 20–600 °С на установке Netzsch STA 449С (Германия) (скорость нагрева образцов на воздухе (20 % O_2 , 80 % N_2) составляла 10 °С/мин).

Полиолефины. Для понимания причин, обуславливающих различную огнезащитную эффективность в полиолефинах одной и той же синергической смеси на основе ПФА и продукта А-1 (ПП- и ПЭ-композиции имеют категорию горючести ПВ-0 и ПВ-2 соответственно), проведены сопоставительные хроматографические исследования состава газообразных продуктов термического разложения на поверхности горения индивидуальных полимеров и огнезащищенных композиций при температуре 500 °С [31]. Как видно из табл. 1, выход летучих горючих углеводородных фракций для обеих огнезащищенных композиций практически одинаков (48 и 50 % соответственно), что создает равные условия для горения продуктов термолитиза в газовой фазе.

Таблица 1

Содержание углеводородных фракций $\text{C}_1\text{--C}_5$, образующихся при термолитизе полиолефиновых композиций

Table 1

The content of hydrocarbon fractions $\text{C}_1\text{--C}_5$ formed during the thermolysis of polyolefin compositions

Состав композиций	Содержание углеводородных фракций $\text{C}_1\text{--C}_5$, %
ПП	31,0
ПП : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15)	50,0
ПЭ	10,4
ПЭ : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15)	48,0

На основании полученных данных интересно проследить, как происходят превращения полимеров и компонентов антипиреновой смеси в конденсированной фазе. На рентгенограммах непрогретых огнезащищенных полиолефиновых композиций обнаружены дифракционные максимумы исходных компонентов синергической смеси (ПФА и продукта А-1), которые сохраняются без изменения до значений температуры 250 °С. Начиная с величины 300 °С в рентгенограммах обеих полимерных композиций наблюдается уменьшение интенсивности дифракционных максимумов компонентов синергической смеси, а при 400 °С появляются пики неидентифицированной фазы. При повышении температуры до 500 °С происходит разложение кристаллических соединений с образованием рентгеноаморфных продуктов. Как следует из полученных данных, термические превращения полимерных матриц не сказываются на температуре и фазовом составе продуктов взаимодействия компонентов исследуемой синергической смеси.

В ходе комплексного термического анализа огнезащищенных полиолефиновых композиций установлено, что в случае с ПЭ-композицией интенсивная потеря массы регистрируется при значениях температуры на 40 °С выше, чем в случае с индивидуальным полимером. При дальнейшем повышении температуры разложение ПЭ-матрицы происходит аналогично исходному полимеру. Термическое поведение ПП-композиции полностью отличается от термолитиза индивидуального полимера: наблюдается исчезновение экзоэффектов в области 500–550 °С для индивидуального ПП и антипирена с обнаружением на кривой ДСК эндоэффекта с максимумом 400 °С. Эти факты свидетельствуют о влиянии природы полимера на характер взаимодействия с компонентами огнезащитной системы в предпламенной зоне конденсированной фазы.

На следующем этапе исследования определено поступление летучих азот- и фосфорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термообработке ПЭ- и ПП-композиций с одинаковым содержанием одной и той же смеси замедлителей горения (табл. 2). Так, в случае с огнестойкой ПП-композицией (категория горючести ПВ-0) регистрируется суммарно более высокое (приблизительно в 2 раза) поступление летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу, чем в случае с горючей ПЭ-композицией (категория горючести ПВ-2). При этом для обеих композиций характерно практически одинаковое поступление в газовую фазу летучих фосфорсодержащих продуктов. По-видимому, высокое содержание фосфора в твердых продуктах термолитиза обеих композиций обусловлено взаимодействием продуктов распада ПФА, полимеров и азотсодержащей добавки с образованием конденсированных фосфорсодержащих продуктов.

Таблица 2

Количество газообразных азот- и фосфорсодержащих продуктов, образующихся при термическом разложении полиолефиновых композиций

Table 2

The amount of gaseous nitrogen- and phosphorus-containing products formed during the thermal decomposition of polyolefin compositions

Температура термообработки, °С	ПП : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15), категория горючести ПВ-0		ПЭ : ПФА : А-1 (60 : 25 : 15), категория горючести ПВ-2	
	N, %	P, %	N, %	P, %
200	1,3	2,1	6,1	13,3
250	8,0	10,1	8,6	15,4
300	21,5	16,2	8,9	20,6
350	32,5	58,9	19,8	53,1
400	40,7	59,9	23,5	44,2
450	64,5	60,0	25,7	55,0
500	75,9	60,3	27,3	55,8
Сумма	244,4	267,5	119,9	257,4

Примечания. 1. Для категории горючести ПВ-0 время самостоятельного горения составляет до 10 с, наблюдается отсутствие горящих капель. 2. Для категории горючести ПВ-2 время самостоятельного горения достигает 30 с, допускается наличие горящих капель.

Для выявления причин, обуславливающих разницу в поступлении летучих ингибиторов горения в газовую фазу, проведено исследование образования гель-фракции огнезащищенными полиолефиновыми композициями в температурном интервале 200–400 °С. В работе [31] установлено, что количество гель-фракции в продуктах термообработки ПЭ-композиции в 1,5–4,0 раза выше, чем в аналогичных продуктах ПП-композиции (рис. 1). Отсюда следует, что взаимодействие компонентов синергической смеси и продуктов их разложения в случае с ПЭ-матрицей замедляется вследствие пространственных затруднений, обусловленных снижением подвижности компонентов реакционной смеси в структурированном полимере.

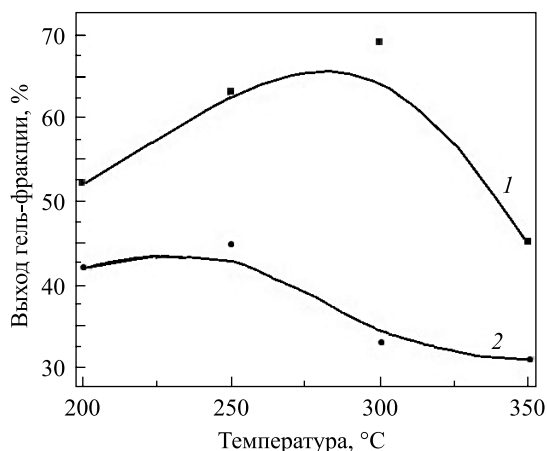


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции при термообработке огнезащищенных ПЭ-композиции (1) и ПП-композиции (2) в течение 10 мин от температуры термообработки

Fig. 1. Dependence of the yield of the gel fraction during heat treatment of fireproof polyethylene-composition (1) and polypropylene-composition (2) within 10 min on the heat treatment temperature

Одной из причин низкой устойчивости к горению ПЭ-композиции по сравнению с аналогичной ПП-композицией может быть несовпадение температурных интервалов термических превращений полимерной матрицы с температурными интервалами термических превращений антипиреновой системы. Действительно найдено, что для огнезащищенных полиолефиновых композиций, кроме разницы

в температурах разложения полимеров, установлена разница в температурах образования расплавов: температура плавления ПЭ-композиции на 30–40 °С выше температуры плавления ПП-композиции. Введение в ПЭ-композицию 0,5 % нитрата натрия [37], являющегося ускорителем термоокислительной деструкции полиолефинов, способствовало снижению температуры начала термолита индивидуального ПЭ на 30 °С, а введение 0,5 % нитрата натрия в огнезащищенную композицию – на 40 °С. Это позволило сблизить температурные интервалы термических превращений полимерной ПЭ-матрицы и антипиреновой смеси с одновременным снижением образования сшитой фракции, в результате чего огнезащищенный ПЭ с добавкой окислителя имеет категорию стойкости к горению ПВ-0.

Следовательно, в случае ПЭ и ПП доминирующее влияние на прекращение их горения оказывает поступление летучих азотсодержащих ингибиторов горения в пламенную зону, что достигается совмещением температур термолита полимерной матрицы и антипиреновой смеси.

Пенополиуретан. До настоящего времени в литературе имеются противоречивые данные относительно процессов, оказывающих определяющее влияние на ингибирование горения ППУ. Так, на основании термических и масс-спектрометрических исследований авторы статьи [38] пришли к выводу о газофазном действии исследуемого замедлителя горения, тогда как в работе [39] утверждается, что пожароопасность модифицированного ППУ снижается в результате увеличения выхода карбонизованного остатка в процессе пиролиза.

Для исследования механизма огнезащитного действия азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения в гетероцепных полимерах использовали вспениваемый пенополиуретан марки «Изолан-125». В качестве огнезащитных добавок применяли АМФ с разным массовым соотношением компонентов реакционной смеси (табл. 3). Этот выбор обусловлен возможностью получения продуктов с различным содержанием ингибирующих элементов (азота и фосфора) и, соответственно, разными физико-химическими свойствами, что позволило установить причины различной огнезащитной эффективности этих соединений.

Таблица 3

Химический состав замедлителей горения (АМФ)
для ППУ (в пересчете на оксиды и аммиак)

Table 3

Chemical composition of flame retardants (ammonium metal phosphates)
for polyurethane foam (in terms of oxides and ammonia)

Образец АМФ	P ₂ O ₅	NH ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₃
АМФ-1	2,0	0,44	1	–	–	1,67
АМФ-2	2,0	0,44	1	2	–	1,67
АМФ-3	3,47	0,66	–	–	–	–
АМФ-4	3,47	0,66	–	2	–	–
АМФ-5	2,30	0,44	1	–	–	1,67
АМФ-6	1,41	0,66	–	–	1,21	–
АМФ-7	1,59	0,36	1,17	–	–	1,67
АМФ-8	1,45	0,99	1,08	–	–	1,53

Синтезированные замедлители горения вследствие высокой реакционной способности компонента Б вводили в компонент А в концентрации от 10 до 25 мас. %. Введение замедлителей горения осуществляли за счет пропорционального снижения концентрации компонентов А и Б в реакционной смеси. В ходе экспериментов по определению группы горючести огнезащищенного ППУ установили, что все исследованные замедлители горения при 20–25 % содержании в ППУ позволяют перевести его из группы легковоспламеняемых горючих материалов в группу трудногорючих материалов: потеря массы (Δm) составила менее 60 %, максимальное приращение температуры отходящих газов (Δt_{\max}) – менее 60 °С. Вместе с тем обнаружили, что независимо от химического состава замедлителей горения их введение в компонент А отрицательно сказывается на значениях его условной вязкости (увеличивается от 18 до 136 с) и равномерности распределения, что усложняет подачу огнезащищенного компонента А в зону смешения с компонентом Б, вязкость которого составляет 79 с. При проведении сравнительных экспе-

риментов по изменению группы горючести ППУ-композиции и вязкости компонента А в зависимости от концентрации исследуемых замедлителей горения определили, что наилучшие показатели достигаются для образца АМФ-2, который был отобран для дальнейших исследований. В качестве технологической добавки, позволяющей снизить вязкость компонента А, содержащего антипирен АМФ-2, использовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ, $C_6H_{12}Cl_3O_4P$), который из-за наличия в своем составе ингибирующих элементов (P, Cl) может влиять на горючесть ППУ. Установили, что добавление ТХЭФ в количестве 3–5 мас. % в компонент А, содержащий 15 мас. % АМФ-2, позволяет сблизить значения вязкости компонента Б со значениями вязкости антипирированного компонента А (рис. 2).

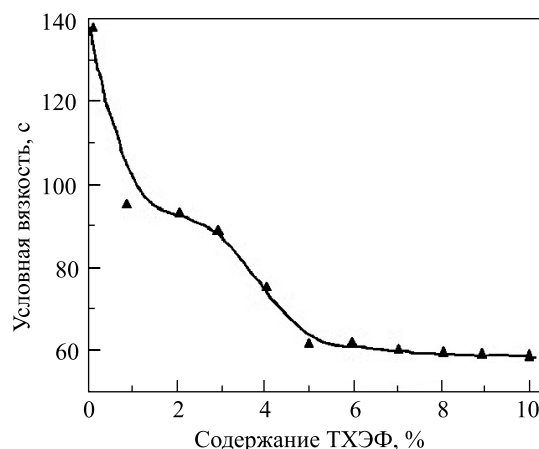


Рис. 2. Изменение условной вязкости компонента А с замедлителем горения АМФ-2 (15 мас. %) в зависимости от содержания ТХЭФ

Fig. 2. Change in the relative viscosity of component A with the flame retardant ammonium metal phosphate – 2 (15 wt. %) depending on the content of trichloroethyl phosphate

В результате оптимизации содержания антипирена и модификатора методом математического планирования эксперимента [40; 41] установили рецептуру антипиреновой смеси. Она состоит из АМФ-2 и ТХЭФ в соотношении 4 : 1 при общем 15 мас. % содержании в ППУ. Это обеспечивает сближение вязкости компонентов А и Б и позволяет квалифицировать огнезащищенный ППУ как трудногорючий материал. Одновременно обнаружили, что увеличение концентрации ТХЭФ в композиции более чем на 5 мас. % отрицательно сказывается на вспениваемости ППУ-системы.

Из данных термогравиметрических исследований индивидуального и огнезащищенного ППУ установили, что система замедлителей горения в целом не изменяет ход кривых потери массы, которая в обоих случаях характеризуется тремя стадиями. В температурном интервале 240–325 °С, соответствующем термическому разложению индивидуального ППУ, обнаружили существенное снижение скорости потери массы огнезащищенным (трудногорючим) материалом по сравнению со скоростью потери массы исходным материалом. Такая же картина характерна и для последней стадии термолитиза (450–600 °С), где происходит догорание коксового остатка.

В целях получения информации о факторах, обуславливающих снижение горючести ППУ, провели сопоставительные исследования по поступлению летучих азот-, фосфор- и хлорсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу при термолитизе индивидуального и огнезащищенного ППУ, содержащего в своем химическом составе азот и фосфор (рис. 3). Хлора в продуктах термолитиза огнезащищенного ППУ не обнаружили, что свидетельствует о полной газификации ТХЭФ.

Полученные данные свидетельствуют, что при примерно одинаковом содержании азота и фосфора в индивидуальном и огнезащищенном ППУ наблюдается существенная разница в распределении этих элементов между газовой и конденсированной фазами в процессе термического разложения: для индивидуального полимера суммарное поступление азота и фосфора в газовую фазу значительно выше и составляет 20,93 г, для огнезащищенного ППУ – 14,98 г. С учетом хлорсодержащих продуктов общее количество летучих ингибиторов горения, образующихся при термолитизе огнезащищенного (трудногорючего) ППУ, составляет 19,42 г, а общее количество летучих ингибиторов горения, образующихся при термолитизе индивидуального ППУ, – 20,92 г.

Для выявления факторов, способствующих достижению уровня трудногорючих материалов ($\Delta t < 60$ %, $\Delta t_{max} < 60$ °С), провели сопоставительные эксперименты по определению содержания ингибирующих элементов (N, P) в составе огнезащищенных ППУ-композиций, имеющих различную огнезащитную эффективность (табл. 4).

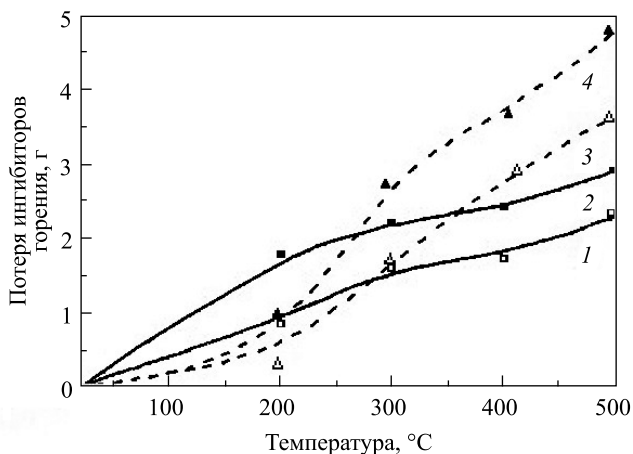


Рис. 3. Зависимость потери азота (1, 2) и фосфора (3, 4) при термообработке индивидуального ППУ (2, 4) и огнезащищенного (трудногорючего) (1, 3) ППУ от температуры. Содержание азота и фосфора в индивидуальном ППУ составляет 5,5 и 6,6 г, в огнезащищенном (трудногорючем) ППУ – 5,32 и 6,90 г соответственно

Fig. 3. Dependence of loss of nitrogen (1, 2) and phosphorus (3, 4) during heat treatment of individual (2, 4) and fireproof (slow-burning) (1, 3) polyurethane foam on temperature. The content of nitrogen and phosphorus in the individual polyurethane foam is 5.5 and 6.6 g, in the fireproof (slow-burning) polyurethane foam – 5.32 and 6.90 g, respectively

Таблица 4

Результаты огневых испытаний огнезащищенных ППУ-композиций в зависимости от содержания замедлителей горения

Table 4

Results of fire tests of fireproof polyurethane foam compositions depending on the quantitative content of flame retardants

Образец (содержание антипирена, мас. %)	Содержание ингибиторов в образце, граммов в 100 г композиции			Результаты огневых испытаний образцов ППУ		
	Cl	N	P	Максимальное приращение температуры (Δt_{\max}), °C	Потеря массы образца (Δm), %	Группа горючести
Индивидуальный ППУ (0)	–	–	–	250,5	71,9	Г, ЛВ
АМФ-2 (10)	–	0,40	0,66	74,4	52,3	Г, СВ
АМФ-2 (15)	–	0,70	1,31	47,6	42,4	ТГ
ТХЭФ (3)	1,11	–	0,33	247,3	71,5	Г, ЛВ
АМФ-2 (12), ТХЭФ (3)	1,11	0,56	1,25	35,6	50,1	ТГ

Примечание. Г – горючий, ЛВ – легковоспламеняемый, СВ – средневоспламеняемый, ТГ – трудногорючий.

Как видно из полученных данных, индивидуальный ТХЭФ в исследуемой концентрации не влияет на показатели горючести, а с увеличением его содержания физико-механические характеристики ППУ-системы ухудшаются. При 15 мас. % концентрации индивидуального АМФ-2 в композиции можно получить трудногорючий материал. Однако при получении ППУ-материала использование индивидуального АМФ-2 в таком количестве связано с технологическими затруднениями. Снижение содержания АМФ-2 до 10 мас. % отрицательно сказывается на температурном показателе, что свидетельствует о недостатке газофазного ингибитора горения. Сочетание 12 мас. % АМФ-2 с 3 мас. % ТХЭФ дает возможность получить наилучшие показатели, соответствующие стандартным требованиям для трудногорючих материалов.

Из сопоставления содержания газообразных ингибиторов горения в огнезащищенной ППУ-композиции следует, что достижение требуемого показателя по максимальному приращению температуры (трудногорючие образцы ППУ) обеспечивается содержанием азота либо азота и хлора в пределах 0,70–1,67 г в 100 г композиции. Стандартный показатель потери массы достигается для тех же образцов в присутствии фосфорсодержащего компонента в количестве не менее 1,25 г в 100 г композиции. Следовательно, в случае с ППУ для обеспечения требуемого уровня огнестойкости необходимо добиться баланса между ингибированием процессов в газовой фазе, что позволяет снизить температуру в пламенной зоне, и образованием термоизолирующих продуктов в конденсированной фазе, снижающих дальнейший прогрев материала и, соответственно, потерю его массы. В пользу такого предположения свидетельствуют данные электронно-микроскопических исследований продуктов термолитза индивидуального и огнезащищенного полимера (рис. 4), в ходе этих исследований обнаружена существенная разница в структуре карбонизованных продуктов. На это также указывают высокие физико-механические свойства твердых продуктов термолитза огнезащищенного ППУ (рис. 5).

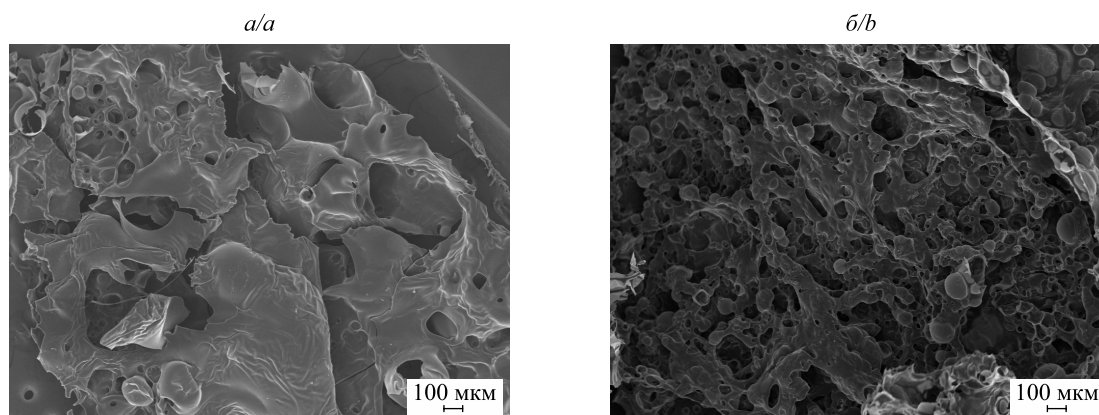


Рис. 4. Данные СЭМ продуктов горения ППУ:
а – индивидуальный ППУ; б – огнезащищенный ППУ.
Срезы сделаны для образцов,
отобранных на расстоянии 5 мм от фронта пламени
Fig. 4. SEM data of polyurethane foam combustion products:
а – individual polyurethane foam; б – fireproof polyurethane foam.
Sections were made for samples taken at a distance
of 5 mm from the flame front

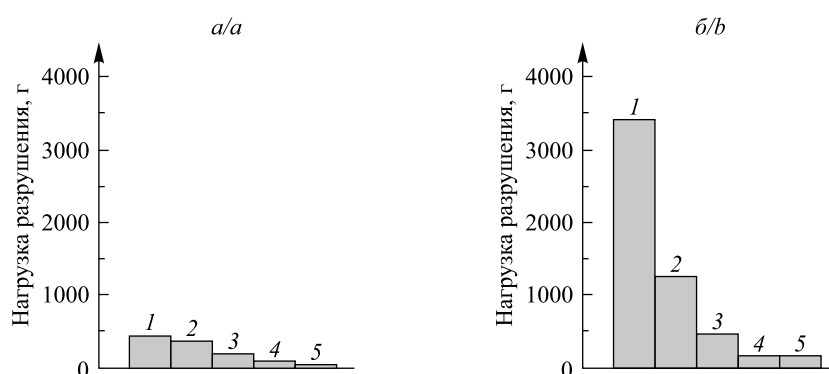


Рис. 5. Зависимость нагрузки разрушения продуктов термообработки ППУ от температуры для индивидуального ППУ (а) и огнезащищенного (трудногорючего) ППУ (б):
1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С; 4 – 450 °С; 5 – 500 °С
Fig. 5. Dependence of the load of destruction of polyurethane foam heat treatment products on temperature for individual polyurethane foam (а) and fireproof (slow-burning) polyurethane foam (б):
1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С; 4 – 450 °С; 5 – 500 °С

Древесина, торф. Горение древесины и торфа, относящихся к природным ТГМ, способно протекать в режиме беспламенного горения – тления [42; 43]. Именно тление и повторное возникновение пламенного горения из-за быстрого испарения воды являются причиной низкой эффективности ее применения для тушения природных пожаров. Неэффективность применения воды прежде всего проявляется при тушении торфа, который в зоне, прилегающей к очагу пожара, быстро высыхает до влажности (20–30 %), при которой вода, подаваемая на очаг горения, не смачивает торф и практически вся уходит в дренаж. Таким образом, из-за больших экономических и экологических потерь разработка средств предотвращения и тушения природных пожаров до сих пор актуальна.

В литературе предложено большое количество соединений и их смесей для увеличения эффективности применения воды при тушении древесины: смачиватели и (или) пленкообразующие агенты [44; 45]. Для тушения древесины используются также растворы неорганических солей и органических соединений [46–52], дисперсии минеральных соединений [53–56], добавки, увеличивающие вязкость растворов [54; 57], и быстротвердеющая кремнийорганическая пена [58; 59]. Несмотря на большое количество публикаций по тушению лесных пожаров, информация о доминирующих факторах прекращения горения древесины и лесных горючих материалов противоречива либо отсутствует. Авторы настоящей статьи первыми провели исследования по применению химических средств при тушении торфяных пожаров.

Одновременное протекание как наземных, так и подземных пожаров требует использования универсального средства тушения и огнезащиты материалов, существенно отличающихся по своему химическому составу, физико-химическим и термическим свойствам. Кроме того, учитывая применение средств тушения и огнезащиты в природном комплексе, требуется обеспечить их экологичность, атмосферостойкость и экономичность.

Ранее проводились исследования [17; 30] по созданию специализированных средств тушения для каждого из природных горючих материалов в отдельности. В целях получения огнезащитно-огнетушащего средства, эффективного в применении одновременно к древесине и торфу, авторы настоящей статьи синтезировали продукты комплексного действия. При этом потребовалось обеспечить широкий диапазон физико-химических и термических свойств ОС для разных по своей химической природе горючих материалов. Так, например, торф, по сравнению с древесиной, имеет более низкие значения смачиваемости и температур начала пиролиза (100–275 °С и 200–350 °С соответственно) [60; 61]. В табл. 5 представлены химический состав исследуемых продуктов синтеза, показатель комплексной огнезащитной эффективности ОС, а также их физико-химические свойства.

Таблица 5

Химический состав, физико-химические свойства и комплексная эффективность синтетических АМФ

Table 5

Chemical composition, physico-chemical properties and complex efficiency of synthetic ammonium metal phosphates

Образец ОС	Массовое соотношение (в мас. %) основных компонентов ОС: Al ₂ O ₃ : MgO : CaO : P ₂ O ₅ : SiO ₂ : NH ₃ : K ₂ O : SO ₃ : HCl	Физико-химические свойства				Комплексная эффективность, %
		Теплопоглощающая способность (20–350 °С), Дж/г	Высота вспененного слоя (300–350 °С), мм	Коэффициент растекаемости расплавов (350–380 °С)	Температура начала образования расплавов, °С	
ОС-1	0,32 : 0 : 0,79 : 14,9 : 1 : 7,1 : 4,5 : 0 : 3,1	416	2,0	1,31	200	8,0
ОС-2	0,17 : 0 : 0 : 8 : 1 : 2,5 : 5,6 : 5,9 : 0	418	4,1	0,91	220	21,7
ОС-3	0,17 : 0,5 : 0 : 11,8 : 1 : 4,5 : 3,5 : 0 : 2,5	345	4,0	1,03	200	9,8
ОС-4	0 : 0,74 : 1,03 : 13,6 : 0 : 6,7 : 0 : 0 : 2,9	501	4,4	1,17	200	6,5

Такие свойства замедлителей горения, как теплопоглощающая, термоизолирующая способность и образование расплавов, препятствующих выходу летучих горючих продуктов в пламенную зону, влияют на условия тепломассопереноса между конденсированной и газовой фазами, что способствует прекращению горения ТГМ. Из сопоставления физико-химических характеристик ОС с огнезащитной эффективностью в ряду ОС-4 > ОС-1 > ОС-3 > ОС-2 видно, что на их основе невозможно определить

фактор, оказывающий определяющее влияние на горючесть исследуемых материалов. Из табл. 5 следует, что для наименее эффективного ОС-2 параметры, отвечающие за тепломассоперенос в конденсированной фазе (теплопоглощающая способность, высота вспененного слоя), сопоставимы с аналогичными параметрами более эффективных ОС-1 и ОС-4 или имеют более высокие показатели по сравнению с ними. Следовательно, на основании данных о физико-химических свойствах ОС затруднительно сделать вывод о факторах, обуславливающих прекращение горения древесины и торфа.

В целях выявления факторов, оказывающих влияние на огнезащитную эффективность синтезированных замедлителей горения, на следующем этапе исследования определяли термические свойства как индивидуальных образцов древесины и торфа, так и образцов, обработанных составами ОС-2 и ОС-4, существенно различающимися по комплексной эффективности (рис. 6 и 7).

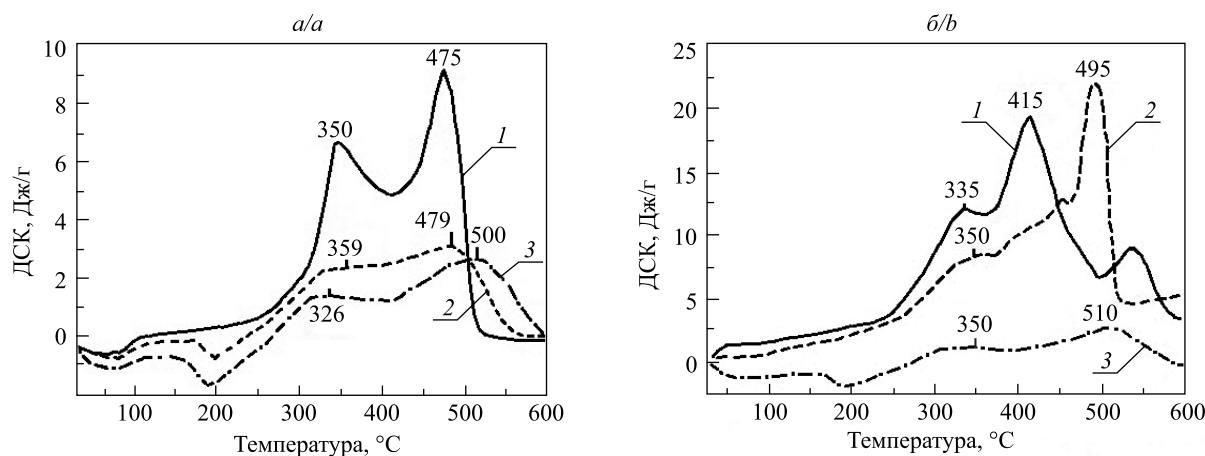


Рис. 6. Данные ДСК для образцов древесины (а) и торфа (б):
1 – индивидуальный образец; 2 – образец, обработанный ОС-2;
3 – образец, обработанный ОС-4

Fig. 6. Differential scanning calorimetry data for samples of wood (a) and peat (b):
1 – individual sample; 2 – sample, treated with flame retardant – 2;
3 – sample, treated with flame retardant – 4

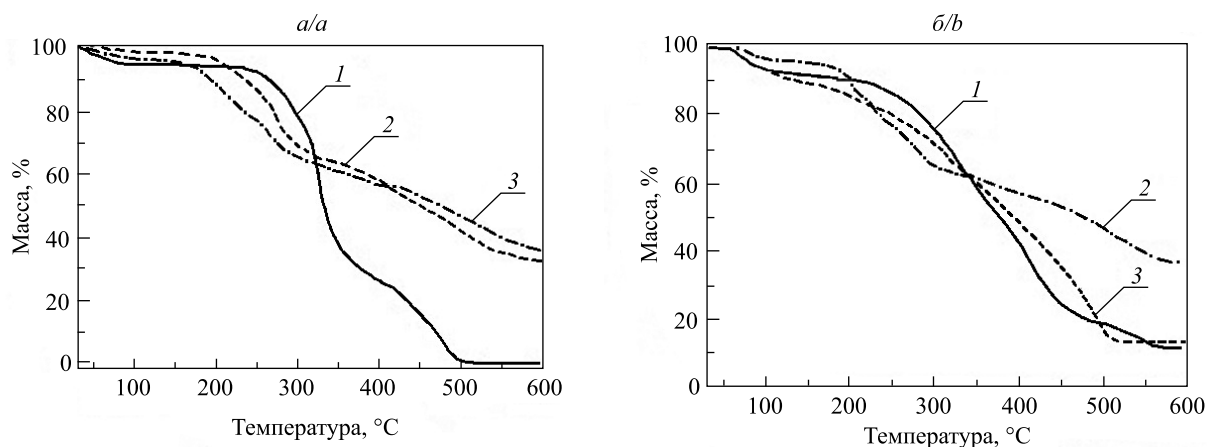


Рис. 7. Данные ТГ для образцов древесины (а) и торфа (б):
1 – индивидуальный образец; 2 – образец, обработанный ОС-4;
3 – образец, обработанный ОС-2

Fig. 7. Thermogravimetric analysis data for samples of wood (a) and peat (b):
1 – individual sample; 2 – sample, treated with flame retardant – 4;
3 – sample, treated with flame retardant – 2

Как видно из полученных данных, по сравнению с исходными горючими материалами для образцов древесины и торфа, обработанных исследуемыми ОС, характерен сдвиг температурных максимумов на кривой ДСК в область более высоких температур (см. рис. 6) с одновременным снижением тепловыделения (табл. 6). При этом тепловыделение при термолитизе образцов древесины и торфа, обработанных ОС-4, ниже, чем тепловыделение при термолитизе аналогичных образцов, огнезащищенных ОС-2 (см. табл. 6). В присутствии ОС-4 потеря массы торфа существенно ниже, чем в присутствии ОС-2 (60 и 84 % соответственно).

Для выяснения влияния летучих ингибиторов горения на прекращение горения природных горючих материалов проводили сопоставительный анализ остаточного содержания азота и фосфора в твердых продуктах термической обработки (200–500 °С) образцов древесины и торфа, огнезащитных одинаковым количеством исследуемых ОС одной и той же концентрации. В табл. 7 приведены данные по суммарному поступлению азота и фосфора в газовую фазу в зависимости от их содержания в огнезащитных образцах древесины и торфа.

Из табл. 7 видно, что для огнезащитных образцов древесины и торфа количественное поступление азот- и фосфорсодержащих продуктов в газовую фазу существенно отличается. Однако наблюдается корреляция огнезащитной эффективности ОС с количественным поступлением летучих ингибиторов горения в пламенную зону. При сравнении количества азота и фосфора в индивидуальных и огнезащитных образцах древесины и торфа отмечается, что в обоих случаях суммарное количество фосфора, поступающего в газовую фазу, меньше, чем суммарное количество азота. Это свидетельствует о преимущественном участии фосфора в образовании экранирующих расплавов и термоизолирующих вспененных продуктов в конденсированной фазе, тогда как азот в основном является ингибитором радикальных реакций в пламенной зоне.

Таблица 6

Параметры ТГ- и ДСК-исследований индивидуальных и огнезащитных образцов древесины и торфа

Table 6

Parameters of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry studies of individual and fireproof wood and peat

Материал	Образец	Общая потеря массы (Δm), %	Суммарный экзотермический эффект ДСК, Дж/г	Температуры максимумов основных экзотермических эффектов ДСК, °С
Древесина	Индивидуальный	99	6412	350, 475
	Обработанный ОС-2	60	1978	359, 479
	Обработанный ОС-4	62	1417	326, 500
Торф	Индивидуальный	84	9796	335, 415
	Обработанный ОС-2	84	6978	350, 495
	Обработанный ОС-4	60	6827	350, 510

Таблица 7

Суммарное поступление летучих ингибиторов горения в газовую фазу при термоллизе огнезащитных образцов древесины и торфа

Table 7

Total intake of volatile flame retardants into the gas phase during thermolysis of fireproof wood and peat

Образец ОС	Комплексная эффективность, %	Суммарные потери азота и фосфора после прогрева огнезащитных материалов, граммов в 100 г вещества			
		Древесина		Торф	
		N	P	N	P
ОС-1	8,0	17,8	3,1	5,3	1,1
ОС-2	21,7	5,0	0,2	4,5	0,3
ОС-3	9,8	7,0	1,8	7,3	2,5
ОС-4	6,5	9,1	0,1	8,0	2,6

В применении к природным горючим материалам одним из наиболее важных показателей эффективности ОС считается их способность к ликвидации тления и повторного воспламенения. В соответствии с этим проведены исследования по наблюдению за очагами горения древесины и торфа после тушения водой и после тушения ОС. В ходе эксперимента фиксировали время горения и температуру на поверхности очагов горения до и после тушения (рис. 8). Установлено, что после тушения древесины водой (см. рис. 8, а) уже через 3–4 мин наблюдалось пламенное горение, а температура на поверхности очага горения составляла 650 °С. При использовании ОС-4 повышения температуры на поверхности очага

горения и самого горения не отмечалось. Аналогичные результаты получены при тушении торфяных очагов горения (см. рис. 8, б).

Таким образом, в результате сопоставительных исследований физико-химических, физико-механических, термических и огнезащитных свойств полимеров различной химической природы и продуктов их термоллиза определено содержание ингибирующих элементов (N, P), обеспечивающих достижение нормативного уровня огнестойкости этих материалов (табл. 8). При разработке замедлителей горения для каждого полимерного материала необходимо создать условия, при которых температуры термических превращений полимерной матрицы и замедлителей горения будут совпадать.

Установлено различие между факторами, оказывающими доминирующее влияние на прекращение горения гетероцепных, карбоцепных и коксующихся полимеров. Так, для прекращения горения полиолефинов необходимо обеспечить выход летучих, в основном азотсодержащих, ингибиторов горения в газовую фазу, тогда как для ППУ, древесины и торфа физический фактор, такой как образование вспененных термоизолирующих коксовых структур, оказывает существенное влияние на изменение условий тепломассопереноса между ТГМ и пламенной зоной.

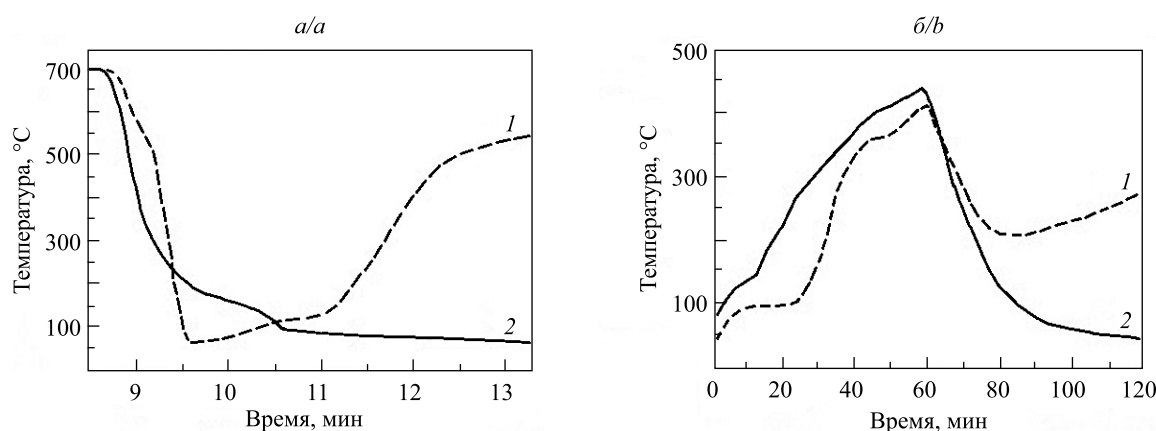


Рис. 8. Температурные профили на поверхности очагов горения древесины (а) и торфа (б) в зависимости от времени после тушения водой (1) и после тушения ОС (2)
 Fig. 8. Temperature profiles on the surface of the combustion centers of wood (a) and peat (b) depending on the time after extinguishing using water (1) and flame retardant composition (2)

Таблица 8

Количественное содержание азота и фосфора, необходимое для обеспечения огнестойкости синтетических и природных полимеров

Table 8

Quantitative content of nitrogen and phosphorus required for fire protection of synthetic and natural polymers

Полимер	Содержание в исходной композиции, граммов в 100 г композиции		Суммарное поступление в газовую фазу, граммов в 100 г композиции	
	N	P	N	P
Полиолефин	10,60	9,3	15,90	7,30
ППУ	6,43	6,9	10,96	8,46
Древесина	6,40	3,8	9,10	0,1
Торф	4,0	3,5	8,0	2,60

На основании результатов исследования можно утверждать, что синергизм азот- и фосфорсодержащих замедлителей горения обусловлен участием фосфора в образовании теплоизолирующих вспененных структур в конденсированной фазе и поступлением летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу. Полученная информация позволяет направленно осуществлять синтез замедлителей горения и разработку рецептур замедлителей горения для полимеров различных классов путем изменения содержания и соотношения ингибирующих элементов как на стадии получения антипиренов, так и при создании рецептур синергического действия.

Библиографические ссылки

1. Заиков ГЕ, редактор. *Горение, деструкция и стабилизация полимеров*. Санкт-Петербург: Научные основы и технологии; 2008. 422 с.
2. Асеева РМ, Серков БВ, Сивенков АБ. *Горение древесины и ее пожароопасные свойства*. Москва: Академия ГПС МЧС России; 2010. 262 с.
3. Dasaria A, Yub Z-Z, Caic G-P, Maic Y-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013;38(9):1357–1387.
4. Weil ED. Fire-protective and flame-retardant coatings – a state-of-the-art review. *Journal of Fire Sciences*. 2011;29(3):259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469.
5. Ломакин СМ, Заиков ГЕ, Микитаев АК, Кочнев АМ, Стоянов ОВ, Шкодиц ВФ и др. Замедлители горения для полимеров. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;15(7):71–86.
6. Khobragade PS, Hansora DP, Naik JB, Chatterjee A. Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: a review. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;130:194–244. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2016.06.001.
7. Salmeia KA, Fage J, Liang S, Gaan S. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants. *Polymers*. 2015;7(3):504–526. DOI: 10.3390/polym7030504.
8. Каблов ВФ, Новопольцева ОМ, Кочетков ВГ, Лапина АГ. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2016;4:46–60.
9. Халтуринский ИА, Бермен АА. Современные представления о горении полимеров и механизмах действия ингибиторов. В: Волгоградский государственный технический университет, Институт химической физики имени Н. Н. Семенова РАН. *Полимерные материалы пониженной горючести. IV Международная конференция; 17–19 октября 2000 г.; Волгоград, Россия*. Волгоград: РПК «Политехник»; 2000. с. 123–142.
10. Horrocks AR, Price D. *Fire retardant materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2001. 442 p.
11. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009;63(3):100–125. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
12. Laoutid F, editor. *Advanced flame retardant materials*. Basel: MDPI; 2020. 190 p. DOI: 10.3390/books978-3-03928-351-4.
13. Палецкий АА, Гончижапов МБ, Шундрин ИК, Коробейников ОП. Механизм снижения горючести полиэтилена различного молекулярного веса добавками фосфорсодержащих соединений. *Известия ЮФУ. Технические науки*. 2013;8:57–67.
14. Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(10):1068–1133. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
15. Markwart JC, Battig A, Zimmermann L, Wagner M, Fischer J, Scharrel B, et al. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019;1(5):1118–1128. DOI: 10.1021/acsapm.9b00129.
16. Wang C, Wang Y, Han Z. Enhanced flame retardancy of polyethylene/magnesium hydroxide with polycarbosilane. *Scientific Reports*. 2018;8:14494. DOI: 10.1038/s41598-018-32812-5.
17. Aqlibous A, Tretsiakova-McNally S, Fateh T. Waterborne intumescent coatings containing industrial and bio-fillers for fire protection of timber materials. *Polymers*. 2020;12(4):757–772. DOI: 10.3390/polym12040757.
18. Ali S, Hussain SA, Tohir MZM. Fire test and effects of fire retardant on the natural ability of timber: a review. *Pertanika Journal of Science and Technology*. 2019;27(2):867–895.
19. Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Scharrel B, Wurm FR. Molecular firefighting – how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie*. 2018;57(33):10450–10467. DOI: 10.1002/anie.201711735.
20. Scharrel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms – old hat or a starting point for future development? *Materials*. 2010;3(10):4710–4745. DOI: 10.3390/ma3104710.
21. Леонович АА, Шелоумов АВ. Сравнительный анализ эффективности огнезащитных средств на примере древесных материалов. *Известия СПбГЛТУ*. 2013;204:161–171.
22. Velencoso S, Chavez T, Bonnet M, Salmeia KA, Gaan S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P–C bond and their applications. *Materials*. 2017;10(7):784–816. DOI: 10.3390/ma10070784.
23. Rabe S, Chuenban Y, Scharrel B. Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*. 2017;10(5):455–478. DOI: 10.3390/ma10050455.
24. Yuan Y, Yang H, Yu B, Shi Y, Wang W, Song L, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55(41):10813–10822. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02942.
25. Богданова ВВ, Кобец ОИ. Исследование огнезащитной эффективности составов на основе аммонийных фосфатов двух- и трехвалентных металлов в зависимости от условий получения. *Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География*. 2009;1:34–39.
26. Богданова ВВ, Кобец ОИ. Синтез и физико-химические свойства фосфатов двух- и трехвалентных металлов-аммония (обзор). *Журнал прикладной химии*. 2014;87(10):1385–1399.
27. Серков ББ, Асеева РМ, Сивенков АБ. Физико-химические основы горения и пожарная опасность древесины (часть 1). *Технологии техносферной безопасности* [Интернет]. 2011 [процитировано 31 марта 2022 г.];6:[18 с.].
28. Аринушкина ЕВ. *Руководство по химическому анализу почв*. 2-е издание, переработанное и дополненное. Москва: Издательство Московского университета; 1970. 487 с.
29. Марченко З. *Фотометрическое определение элементов*. Золотов ЮА, редактор; Матвеева ИВ, Немодрука АА, переводчики. Москва: Мир; 1971. 502 с.
30. Климова ВА. *Основные методы анализа органических соединений*. Москва: Химия; 1967. 208 с.
31. Богданова ВВ. Превращения сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих антипиренов в полиолефинах и их огнегасящая эффективность. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2001;43(4):746–750.
32. Богданова ВВ, Лахвич ВВ, Врублевский АВ, Дмитриченко АС. Огнетушащая эффективность жидкостных химических составов при тушении пожаров класса А распылительными устройствами пожаротушения. *Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь*. 2008;1:35–41.

33. Богданова ВВ, Кобец ОИ, Буряя ОН. Направленное регулирование огнезащитной и огнетушащей эффективности N–P-содержащих антипиренов в синтетических и природных полимерах. *Горение и взрыв*. 2019;12(2):106–115. DOI: 10.30826/CE19120214.
34. Тихонов ММ. Огнепреграждающая композиция на основе жесткого напыляемого пенополиуретана. *Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация*. 2013;1:50–60.
35. Богданова ВВ, Кобец ОИ. Регулирование физико-химических свойств композиций на основе фосфатов металлов-аммония, проявляющих огнезащитный и огнетушащий эффект. *Свиридовские чтения*. 2011;7:21–27.
36. *Powder diffraction file: ICPDS alphabetical index. Inorganic phases*. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data; 1989. 835 p.
37. Лесникович АИ, Богданова ВВ, Левчик СВ, Левчик ГФ. Термохимические превращения в гетерогенных системах типа полимер – огнеретардант. В: Свиридов ВВ, редактор. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. Минск: БГУ; 1998. с. 145–168.
38. König A, Kroke E. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam. *Fire and Materials*. 2012;36(1):1–15.
39. Лучкина ЛВ, Рудь ДА, Рудакова ТА, Сухов АВ. Влияние концентрации антипирена и химической структуры жестких пенополиуретанов на их пожароопасность. В: Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Академия Государственной противопожарной службы МЧС России. *Полимерные материалы пониженной горючести. Труды VI Международной конференции; 14–18 марта 2011 г.; Вологда, Россия*. Вологда: Вологодский государственный технический университет; 2011. с. 43–45.
40. Богданова ВВ, Тихонов ММ, Кирлица ВП. Оптимизация содержания компонентов антипиреновой смеси для получения труднотлеющего пенополиуретана методом полного факторного эксперимента. *Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь*. 2012;2:12–19.
41. Юдин ЮВ, Майсурадзе МВ, Водолазский ФВ. *Организация и математическое планирование эксперимента*. Екатеринбург: Издательство Уральского университета; 2018. 124 с.
42. Lowden LA, Hull TR. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*. 2013;2:4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
43. Huang X, Rein G. Smouldering combustion of peat in wildfires: inverse modelling of the drying and the thermal and oxidative decomposition kinetics. *Combustion and Flame*. 2014;161(6):1633–1644. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.013.
44. Liodakis S, Tsapara V, Agiovlasis IP, Vorisis D. Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants. *Thermochimica Acta*. 2013;568:156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011.
45. Liping Li, Hongdan Hu, Haiqing Hu. Effect of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloyl)propyltrimethoxy silane on the flammability and thermal degradation of pine-needles. *Polymers and Polymer Composites*. 2014;22(9):837–842. DOI: 10.1177/096739111402200911.
46. Гусев ВГ, Арцыбашев ЕС. Исследования Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства в области охраны лесов от пожаров. *Труды Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства*. 2014;2:56–73.
47. Deveci I, Sacli C, Turkoglu T, Baysal E, Toker H, Peker H. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles treatment on thermal behavior of oriental beech wood. *Wood research*. 2018;63(4):573–582.
48. Анцупов ЕВ, Радивилов СМ. Снижение горючести деревянных конструкций пропиточными составами. *Горение и плазменная химия*. 2011;9(1):43–50.
49. Демчина РА, Грынькив АС, Федына МФ, Бэхта ПА. Новый антипирен для древесины на основе конденсированных соединений фосфора, азота и бора. *Актуальные проблемы лесного комплекса*. 2013;37:155–160.
50. Портнов ФА. Влияние модификаторов на характеристики пенококса, образующегося при термическом разложении древесины. *Пожаровзрывобезопасность*. 2018;27(4):24–31. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.24-31.
51. Балакин ВМ, Полищук ЕЮ. Азот-фосфорсодержащие антипирены для древесины и древесных композиционных материалов (литературный обзор). *Пожаровзрывобезопасность*. 2008;17(2):43–51.
52. Popescu C-M, Pfriend A. Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products – an overview. *Fire and Materials*. 2020;44(1):100–111. DOI: 10.1002/fam.2779.
53. Ивченко ОА, Панкин КЕ. Тушение лесных горючих материалов гидрогелями на основе гидроксида алюминия. *Лесотехнический журнал*. 2019;1:76–84. DOI: 10.12737/article_5c92016e1314b2.49705560.
54. Киреев АА, Жерноклёв КВ. Исследование огнетушащего действия гелеобразующих составов на модельных очагах пожаров класса А из ДВП и ДСП. *Проблемы пожарной безопасности*. 2011;30:83–88.
55. Антонов ДВ, Войтков ИС, Волков РС, Жданова АО, Кузнецов ГВ, Хасанов ИР и др. Влияние специализированных добавок на эффективность локализации пламенного горения и термического разложения лесных горючих материалов. *Пожаровзрывобезопасность*. 2018;27(9):5–16. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.09.5-16.
56. Liodakis S, Antonopoulos I, Tsapara V. Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;96(1):203–209. DOI: 10.1007/s10973-008-9378-3.
57. Yu AC, Hernandez HL, Kim AH, Appel EA. Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids. *PNAS*. 2019;116(42):20820–20827. DOI: 10.1073/pnas.1907855116.
58. Vinogradov AV, Kuprin DS, Abduragimov IM, Kuprin GN, Serebriyakov E, Vinogradov VV. Silica foams for fire prevention and firefighting. *Applied Materials and Interfaces*. 2016;8:294–301. DOI: 10.1021/acsami.5b08653.
59. Абдургаимов ИМ, Куприн ГН, Куприн ДС. Быстротвердеющие пены – новая эра в борьбе с лесными пожарами. *Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация*. 2016;2:7–13. DOI: 10.25257/FE.2016.2.7-13.
60. Лоскутов СР, Шапченкова ОА, Анискина АА. Термический анализ древесины основных лесообразующих пород Средней Сибири. *Сибирский лесной журнал*. 2015;6:17–30. DOI: 10.15372/SJFS20150602.
61. Purmalis O, Porsnovs D, Klavins M. Differential thermal analysis of peat and peat humic acids. *Scientific Proceedings of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*. 2011;24:89–94.

References

1. Zaikov GE, editor. *Gorenie, destruktivnaya i stabilizatsiya polimerov* [Combustion, destruction and stabilization of polymers]. Saint Petersburg: Nauchnye osnovy i tekhnologii; 2008. 422 p. Russian.
2. Aseeva RM, Serkov BV, Sivenkov AB. *Gorenie drevesiny i ee pozharoopasnye svoystva* [Combustion of wood and its flammable properties]. Moscow: Akademiya GPS MChS Rossii; 2010. 262 p. Russian.
3. Dasaria A, Yub Z-Z, Caic G-P, Maic Y-W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013;38(9):1357–1387.
4. Weil ED. Fire-protective and flame-retardant coatings – a state-of-the-art review. *Journal of Fire Sciences*. 2011;29(3):259–296. DOI: 10.1177/0734904110395469.
5. Lomakin SM, Zaikov GE, Mikitaev AK, Kochnev AM, Stoyanov OV, Shkodich VF, et al. [Flame retardants for polymers]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2012;15(7):71–86. Russian.
6. Khobragade PS, Hansora DP, Naik JB, Chatterjee A. Flame retarding performance of elastomeric nanocomposites: a review. *Polymer Degradation and Stability*. 2016;130:194–244. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2016.06.001.
7. Salmeia KA, Fage J, Liang S, Gaan S. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants. *Polymers*. 2015;7(3):504–526. DOI: 10.3390/polym7030504.
8. Kablov VF, Novopolitseva OM, Kochetkov VG, Lapina AG. The main ways and mechanisms to improve fire- and heat resistance of materials. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2016;4:46–60. Russian.
9. Khalturinskii IA, Bermen AA. [Modern ideas about the combustion of polymers and the mechanisms of action of inhibitors]. In: Volgograd State Technical University, Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Science. *Polimernye materialy ponizhennoi goryuchesti. IV Mezhdunarodnaya konferentsiya; 17–19 oktyabrya 2000 g.; Volgograd, Russia* [Polymeric materials of low flammability. 4th International conference; 2000 October 17–19; Volgograd, Russia]. Volgograd: RPK «Politekhnik»; 2000. p. 123–142. Russian.
10. Horrocks AR, Price D. *Fire retardant materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2001. 442 p.
11. Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta JM, Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2009;63(3):100–125. DOI: 10.1016/j.mser.2008.09.002.
12. Laoutid F, editor. *Advanced flame retardant materials*. Basel: MDPI; 2020. 190 p. DOI: 10.3390/books978-3-03928-351-4.
13. Paletsky AA, Gonchikzhapov MB, Shundrina IK, Korobeinichev OP. The mechanism of reducing combustibility of polyethylene of different molecular weight by adding phosphorus-containing compounds. *Izvestiya YuFU. Tekhnicheskije nauki*. 2013;8:57–67. Russian.
14. Chattopadhyay DK, Webster DC. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(10):1068–1133. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.
15. Markwart JC, Battig A, Zimmermann L, Wagner M, Fischer J, Scharrel B, et al. Systematically controlled decomposition mechanism in phosphorus flame retardants by precise molecular architecture: P–O vs P–N. *ACS Applied Polymer Materials*. 2019;1(5):1118–1128. DOI: 10.1021/acsapm.9b00129.
16. Wang C, Wang Y, Han Z. Enhanced flame retardancy of polyethylene/magnesium hydroxide with polycarbosilane. *Scientific Reports*. 2018;8:14494. DOI: 10.1038/s41598-018-32812-5.
17. Aqlibous A, Tretsiakova-McNally S, Fateh T. Waterborne intumescent coatings containing industrial and bio-fillers for fire protection of timber materials. *Polymers*. 2020;12(4):757–772. DOI: 10.3390/polym12040757.
18. Ali S, Hussain SA, Tohir MZM. Fire test and effects of fire retardant on the natural ability of timber: a review. *Pertanika Journal of Science and Technology*. 2019;27(2):867–895.
19. Velencoso MM, Battig A, Markwart JC, Scharrel B, Wurm FR. Molecular firefighting – how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angewandte Chemie*. 2018;57(33):10450–10467. DOI: 10.1002/anie.201711735.
20. Scharrel B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms – old hat or a starting point for future development? *Materials*. 2010;3(10):4710–4745. DOI: 10.3390/ma3104710.
21. Leonovich AA, Sheloumov AV. [Comparative analysis of the effectiveness of fire retardants on the example of wood materials]. *Izvestiya SPbGLTU*. 2013;204:161–171. Russian.
22. Wendels S, Chavez T, Bonnet M, Salmeia KA, Gaan S. Recent developments in organophosphorus flame retardants containing P–C bond and their applications. *Materials*. 2017;10(7):784–816. DOI: 10.3390/ma10070784.
23. Rabe S, Chuenban Y, Scharrel B. Exploring the modes of action of phosphorus-based flame retardants in polymeric systems. *Materials*. 2017;10(5):455–478. DOI: 10.3390/ma10050455.
24. Yuan Y, Yang H, Yu B, Shi Y, Wang W, Song L, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2016;55(41):10813–10822. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02942.
25. Bogdanova VV, Kobets OI. Research of fire-retardant efficiency of ammonium metallophosphate compositions on the base of di- and trivalent metals depending on conditions of synthesis. *Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2009;1:34–39. Russian.
26. Bogdanova VV, Kobets OI. Synthesis and physicochemical properties of di- and trivalent metal-ammonium phosphates. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2014;87(10):1385–1399. Russian.
27. Serkov BB, Aseeva RM, Sivenkov AB. Physical and chemical nature of combustion and fire hazard of wooden materials (part 1). *Tekhnologii tekhnosfernoi bezopasnosti* [Internet]. 2011 [cited 2022 March 31];6:[18 p.]. Russian.
28. Arinushkina EV. *Rukovodstvo po khimicheskoy analizu pochv* [Guide to the chemical analysis of soils]. 2nd edition, revised and expanded. Moscow: Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta; 1970. 487 p. Russian.
29. Marchenko Z. *Fotometricheskoe opredelenie elementov* [Photometric determination of elements]. Zolotov YuA, editor; Matveeva IV, Nemodruka AA, translators. Moscow: Mir; 1971. 502 p. Russian.
30. Klimova VA. *Osnovnyye metody analiza organicheskikh soedinenii* [Basic methods for the analysis of organic compounds]. Moscow: Khimiya; 1967. 208 p. Russian.
31. Bogdanova VV. Transformations of antimony-halogen- and nitrogen-phosphorus-based flame retardants in polyolefins and their performance. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B*. 2001;43(4):746–750. Russian.
32. Bogdanova VV, Lakhvich VV, Vrublevskiy AV, Dmitrichenko AS. [Fire-extinguishing efficiency of liquid chemical compositions when extinguishing class A fires with spray fire extinguishing devices]. *Vestnik of the Institute for Command Engineers of the MES of the Republic of Belarus*. 2008;1:35–41. Russian.

33. Bogdanova VV, Kobets OI, Buraja ON. Directional regulation of the fire-protective and extinguish efficiency of N–P-containing fire retardants in synthetic and natural polymers. *Gorenie i vzryv*. 2019;12(2):106–115. Russian.
34. Tikhonov MM. The fire-retardant composition based on rigid sprayed polyurethane foam. *Chrezvychnyye situatsii: pre-duprezhdenie i likvidatsiya*. 2013;1:50–60. Russian.
35. Bogdanova VV, Kobets OI. Regulation of physico-chemical properties of metal ammonium phosphatic compositions showing fire-retardant and fire-extinguish effect. *Sviridovskie chteniya*. 2011;7:21–27. Russian.
36. *Powder diffraction file: ICPDS alphabetical index. Inorganic phases*. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data; 1989. 835 p.
37. Lesnykovich AI, Bogdanova VV, Levchik SV, Levchik GF. [Thermochemical transformations in heterogeneous systems of the polymer – fire retardant type]. In: Sviridov VV, editor. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii*. Minsk: Belarusian State University; 1998. p. 145–168. Russian.
38. König A, Kroke E. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam. *Fire and Materials*. 2012;36(1):1–15.
39. Luchkina LV, Rud' DA, Rudakova TA, Sukhov AV. [Influence of flame retardant concentration and chemical structure of rigid polyurethane foams on their fire hazard]. In: N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Academy of the State Fire Service EMERCOM of Russia. *Polimernye materialy ponizhennoi goryuchesti. Trudy VI Mezhdunarodnoi konferentsii; 14–18 marta 2011 g.; Vologda, Rossiya* [Polymeric materials of low flammability. Proceedings of the 6th International conference; 2011 March 14–18; Vologda, Russia]. Vologda: Vologda State Technical University; 2011. p. 43–45. Russian.
40. Bogdanova VV, Tikhonov MM, Kirlitsa VP. [Optimisation of the content of flame retardant mixture components for obtaining slow-burning polyurethane foam by the method of full factorial experiment]. *Vestnik of the Institute for Command Engineers of the MES of the Republic of Belarus*. 2012;2:12–19. Russian.
41. Yudin YuV, Maisuradze MV, Vodolazskii FV. *Organizatsiya i matematicheskoe planirovanie eksperimenta* [Organization and mathematical planning of the experiment]. Yekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta; 2018. 124 p. Russian.
42. Lowden LA, Hull TR. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. *Fire Science Reviews*. 2013;2:4. DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.
43. Huang X, Rein G. Smouldering combustion of peat in wildfires: inverse modelling of the drying and the thermal and oxidative decomposition kinetics. *Combustion and Flame*. 2014;161(6):1633–1644. DOI: 10.1016/j.combustflame.2013.12.013.
44. Liodakis S, Tsapara V, Agiovlasis IP, Vorisis D. Thermal analysis of *Pinus sylvestris* L. wood samples treated with a new gel-mineral mixture of short- and long-term fire retardants. *Thermochimica Acta*. 2013;568:156–160. DOI: 10.1016/j.tca.2013.06.011.
45. Liping Li, Hongdan Hu, Haiqing Hu. Effect of ammonium polyphosphate modified with 3-(methylacryloxy)propyltrimethoxy silane on the flammability and thermal degradation of pine-needles. *Polymers and Polymer Composites*. 2014;22(9):837–842. DOI: 10.1177/096739111402200911.
46. Gusev VG, Arzybashev ES. Researches Saint Petersburg Forestry Research Institute in the field of protection of forests from fires. *Trudy Sankt-Peterburgskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta lesnogo khozyaistva*. 2014;2:56–73. Russian.
47. Deveci I, Sacli C, Turkoglu T, Baysal E, Toker H, Peker H. Effect of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles treatment on thermal behavior of oriental beech wood. *Wood research*. 2018;63(4):573–582.
48. Antsupov EV, Radivilov SM. [Reducing the combustibility of wooden structures with impregnating compounds]. *Gorenie i plazmokhimiya*. 2011;9(1):43–50. Russian.
49. Demchyna RO, Grynjkiv AS, Fedyna MF, Behta PA. New flame retardant for a wood based on the condensed compounds of phosphorous, nitrogen and boron. *Aktual'nye problemy lesnogo kompleksa*. 2013;37:155–160. Russian.
50. Portnov FA. Influence of modifiers on coked foam structure and properties formed with thermal decomposition of wood. *Fire and Explosion Safety*. 2018;27(4):24–31. Russian. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.04.24-31.
51. Balakin VM, Polishchuk EYu. [Nitrogen-phosphorus-containing fire retardants for wood and wood composite materials (literature review)]. *Fire and Explosion Safety*. 2008;17(2):43–51. Russian.
52. Popescu C-M, Pfriem A. Treatments and modification to improve the reaction to fire of wood and wood based products – an overview. *Fire and Materials*. 2020;44(1):100–111. DOI: 10.1002/fam.2779.
53. Ivchenko OA, Pankin KE. Extinguishing forest flammable materials with hydrogels based on aluminum hydroxide. *Lesotekhnicheskii zhurnal*. 2019;1:76–84. Russian. DOI: 10.12737/article_5c92016e1314b2.49705560.
54. Kireev AA, Zhernokljov KV. Investigation the fire extinguishment properties of gelforming composition on model seat of fire by class A with chipboard and fibreboard. *Problemy pozharnoi bezopasnosti*. 2011;30:83–88. Russian.
55. Antonov DV, Voytkov IS, Volkov RS, Zhdanova AO, Kuznetsov GV, Khasanov IR, et al. Influence of specialized additives on the efficiency of localization of flame burning and thermal decomposition of forest fuel materials. *Fire and Explosion Safety*. 2018;27(9):5–16. Russian. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.09.5-16.
56. Liodakis S, Antonopoulos I, Tsapara V. Forest fire retardancy evaluation of carbonate minerals using DTG and LOI. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;96(1):203–209. DOI: 10.1007/s10973-008-9378-3.
57. Yu AC, Hernandez HL, Kim AH, Appel EA. Wildfire prevention through prophylactic treatment of high-risk landscapes using viscoelastic retardant fluids. *PNAS*. 2019;116(42):20820–20827. DOI: 10.1073/pnas.1907855116.
58. Vinogradov AV, Kuprin DS, Abduragimov IM, Kuprin GN, Serebriyakov E, Vinogradov VV. Silica foams for fire prevention and firefighting. *Applied Materials and Interfaces*. 2016;8:294–301. DOI: 10.1021/acsami.5b08653.
59. Abduragimov IM, Kuprin GN, Kuprin DS. Fast-hardening foams – a new era in fighting forest fires. *Pozhary i chrezvychnyye situatsii: predotvrashchenie, likvidatsiya*. 2016;2:7–13. Russian. DOI: 10.25257/FE.2016.2.7-13.
60. Loskutov SR, Shapchenkova OA, Aniskina AA. Thermal analysis of wood of the main tree species of Central Siberia. *Siberian Journal of Forest Science*. 2015;6:17–30. Russian. DOI: 10.15372/SJFS20150602.
61. Purmalis O, Porsnovs D, Klavins M. Differential thermal analysis of peat and peat humic acids. *Scientific Proceedings of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry*. 2011;24:89–94.

Получена 03.08.2022 / исправлена 31.10.2022 / принята 22.12.2022.
Received 03.08.2022 / revised 31.10.2022 / accepted 22.12.2022.

УДК 547.796.1+547.759.3+547.869.5+54.057

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБАЗОЛИЛ- И ФЕНОТИАЗИНИЛ-*бис*-ТЕТРАЗОЛОВ

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, И. А. САДОВСКИЙ¹⁾, ЧЕН БОВЕН¹⁾,
И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследованы возможности введения тетразолильных групп в молекулы карбазола и фенотиазина путем замещения атомов водорода карбоциклов. Показано, что методы нитрования и восстановления могут использоваться для получения 3,6-диаминокарбазола и 3,7-диаминофенотиазина, которые вступают в реакцию гетероциклизации с триэтилортоформиатом и азидом натрия, образуя с хорошим выходом 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин соответственно. Состав и строение полученных соединений определены методами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. В результате введения тетразолильных групп в молекулы карбазола и фенотиазина максимум их поглощения в UV-VIS-спектрах сдвигается в коротковолновую область на 85 нм в случае с фенотиозином и на 15 нм в случае с карбазолом. Такие сдвиги максимума поглощения связаны с электроноакцепторным влиянием тетразолильных циклов и, как следствие, перераспределением π -электронной плотности в молекулах карбазолил- и фенотиазинил-*бис*-тетразолов по сравнению с молекулами исходных карбазола и фенотиазина. Установлено, что 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин является кислотно-основным индикатором, водные растворы которого изменяют окраску в интервале значений pH от 11,6 до 10,5.

Ключевые слова: карбазол; фенотиазин; функционализация; 1-замещенные тетразолы; синтез.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия»).

Образец цитирования:

Григорьев ЮВ, Садовский ИА, Чен Бовен, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Синтез и свойства карбазолил- и фенотиазинил-*бис*-тетразолов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:20–27. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-20-27>

For citation:

Grigoriev YV, Sadovsky IA, Chen Bowen, Grigorieva IM, Ivashkevich OA. Synthesis and properties of carbazolyl- and phenothiazinyl-*bis*-tetrazoles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:20–27. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-20-27>

Авторы:

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Игорь Анатольевич Садовский – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Ю. В. Григорьев.

Чен Бовен – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Ю. В. Григорьев.

Инна Михайловна Григорьева – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

Igor A. Sadovsky, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

sadovskii1998@gmail.com

Chen Bowen, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.

c2020bowen@gmail.com

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

inna.61@mail.ru

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevicho@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBAZOLYL-
AND PHENOTHIAZINYL-*bis*-TETRAZOLESY. V. GRIGORIEV^a, I. A. SADOVSKY^a, CHEN BOWEN^a,
I. M. GRIGORIEVA^a, O. A. IVASHKEVICH^a^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lienenhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

The possibility of introducing tetrazolyl groups into carbazole and phenothiazine molecules by substitution of hydrogen atoms of carbocycles has been investigated. It has been shown that the classical nitration-reduction methods can be used for preparation of 3,6-diaminocarbazole and 3,7-diaminophenothiazine which can be involved into reaction with triethyl orthoformate and sodium azide, giving in moderate yield 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole and 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine, respectively. The composition and structure of the obtained compounds were determined by elemental analysis, NMR and IR spectroscopy. The introduction of tetrazolyl groups into the carbazole and phenothiazine molecules shifts their maximum absorption in UV-VIS spectra into the short-wave region by 85 nm in the case of phenothiazine and by 15 nm in the case of carbazole. The latter is due to electron acceptor influence of tetrazole cycles and, as a consequence, redistribution of π -electron density in carbazolyl- and phenothiazinyl-*bis*-tetrazoles molecules as compared to the original carbazole and phenothiazine. It was found that 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine is an acid-base indicator, whose aqueous solutions change colour in the pH range of 11.6–10.5.

Keywords: carbazole; phenothiazine; functionalisation; 1-substituted tetrazoles; synthesis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry»).

Введение

В последние десятилетия синтетическая химия производных карбазола и фенотиазина активно развивается, что связано с перспективами практического использования этих соединений в медицине, технике, сельском хозяйстве и других областях жизнедеятельности человека. В настоящее время структурные фрагменты карбазола и фенотиазина присутствуют в синтетических препаратах, предназначенных для лечения гипертонии, сердечных заболеваний, туберкулеза, малярии, гепатита С, бактериальных заражений и др. [1–4]. Благодаря тому, что карбазол и фенотиазин имеют сопряженную π -электронную систему, характеристики которой могут целенаправленно изменяться путем введения различных заместителей, карбазол- и фенотиазинсодержащие соединения являются компонентами таких материалов, как электропроводящие полимеры, жидкие кристаллы, светоизлучающие красители и др. [5–9]. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что производные карбазола и фенотиазина, содержащие в молекуле электроноакцепторные заместители, являются перспективными компонентами термически активируемых светодиодов с замедленной флуоресценцией (TADF OLED) [9–13]. Несмотря на то что к настоящему времени разработаны методы синтеза большого количества функционально замещенных карбазолов и фенотиазинов, их тетразолсодержащие производные неизвестны. Однако соединения, сочетающие в своей структуре как тетразолный, так и карбазольный или фенотиазиновый цикл, могут иметь необычные, практически важные свойства, поскольку установлено, что производные тетразола проявляют различную биологическую активность [14], образуют широкий круг комплексов металлов, обладающих рядом таких практически важных свойств, как спин-кроссовер, ферромагнетизм, способность селективно сорбировать газы и др. [15–20]. Ряд исследований в области синтетической и координационной химии производных тетразола представлены в работах [21–26]. Настоящее исследование посвящено разработке методов синтеза неизвестных до настоящего времени карбазолил- и фенотиазинил-*bis*-тетразолов, а также изучению свойств этих соединений.

Материалы и методы исследования

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (США) в дейтерированном диметилсульфоксиде при рабочих частотах 500 МГц (^1H) и 125 МГц (^{13}C). ИК-спектры (область 4000–500 cm^{-1}) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США). Дифференциальный термический анализ проводили на анализаторе Netzsch STA 449 (Германия) в атмосфере азота (тигли Al_2O_3). Нагревание в интервале температур 30–500 °С осуществляли со скоростью 10 град/мин. Использовали реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.».

3,6-Динитрокарбазол. К гомогенной смеси 5,35 г (0,022 моль) тригидрата нитрата меди(II), 14,7 мл (0,36 моль) уксусной кислоты и 22 мл (0,022 моль) уксусного ангидрида при комнатной температуре и перемешивании добавляли порционно в течение 10 мин 3,0 г (0,018 моль) карбазола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 0,5 ч, после чего нагревали до 90 °С и перемешивали еще 0,5 ч. По окончании процесса реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании выливали в 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили на воздухе. Полученный аморфный порошок помещали в раствор 14,0 г (0,25 моль) гидроксида калия в 360 мл смеси этанола и воды (1 : 1), перемешивали 0,5 ч, выдерживали еще 0,5 ч без перемешивания и фильтровали. Фильтрат подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH ~3–4, разбавляли в 3 раза водой, отфильтровывали образовавшийся осадок и сушили в вакууме при 50 °С. После перекристаллизации из нитробензола получали 1,5 г (33 %) 3,6-динитрокарбазола в виде аморфного порошка желтого цвета с температурой плавления 381–383 °С (383–385 °С [27]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7,74 (д, 2H, 2 · CH), 8,37 (д, 2H, 2 · CH), 9,46 (с, 2H, 2 · CH), 12,67 (с, 1H, NH); спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 112,2, 118,6, 122,3, 122,5, 141,0, 144,4; $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ (257,20), %: C 55,69 (рассчитано 56,04), H 2,68 (рассчитано 2,74), N 16,01 (рассчитано 16,34).

3,6-Диаминокарбазол. Смесь 0,771 г (0,003 моль) 3,6-динитрокарбазола, 3,5 г (0,03 моль) гранулированного олова, 18 мл ледяной уксусной кислоты и 2,7 мл концентрированной соляной кислоты перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 25 ч. По окончании процесса реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали непрореагировавшее олово. Фильтрат разбавляли в 2 раза водой, нейтрализовали 10 % водным раствором NaOH до pH, равного 6. Образовавшийся осадок 3,6-диаминокарбазола отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 0,49 г (81 %) продукта в виде сиреневого аморфного порошка с температурой плавления 305–307 °С (312–313 °С [28]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7,51–7,69 (м, 6H, карбазол), 10,37 (с, 4H, 2 · NH₂), 12,09 (с, 1H, NH); спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 110,9, 112,3, 116,5, 120,7, 121,7, 139,4; $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (197,24), %: C 72,89 (рассчитано 73,07), H 5,48 (рассчитано 5,62), N 21,01 (рассчитано 21,30).

3,6-Ди(тетразол-1-ил)карбазол. Метод А. Смесь 0,591 г (0,003 моль) 3,6-диаминокарбазола, 0,455 г (0,007 моль) NaN_3 , 2,66 г (0,018 моль) $\text{HC}(\text{OEt})_3$ и 3,6 г (0,06 моль) CH_3COOH перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 5 ч. По окончании процесса реакцию смесь при перемешивании выливали в раствор 5 мл концентрированной соляной кислоты в 20 мл воды. Отфильтровывали образовавшийся осадок целевого продукта, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. После очистки переосаждением из диметилформамида в воду получали 0,52 г (57 %) 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола в виде аморфного светло-коричневого порошка.

Метод Б. Смесь 0,257 г (0,001 моль) 3,6-динитрокарбазола и 2,37 г (0,02 моль) олова в 30 мл 20 % соляной кислоты кипятили с обратным охлаждением при перемешивании в течение 1,5 ч, добавляли 5 мл CH_3COOH и продолжали процесс на протяжении 20 ч. Затем реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали, образовавшийся бесцветный осадок сушили на воздухе. К полученному продукту добавляли 0,16 г (0,0025 моль) NaN_3 , 1,0 г (0,007 моль) $\text{HC}(\text{OEt})_3$ и 3,0 г (0,05 моль) CH_3COOH , и реакцию смесь перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 5 ч. По окончании процесса реакцию смесь при перемешивании выливали в 30 мл 25 % соляной кислоты. Полученный осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили на воздухе. После перекристаллизации из смеси диметилформамида и воды (1 : 1) получали 0,27 г (89 %) 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола в виде аморфного светло-коричневого порошка, разлагающегося без плавления с максимумом экзотермического эффекта при 270 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7,82 (д, 2H, 2 · $\text{CH}_{\text{карбазол}}$), 7,96 (д, 2H, 2 · $\text{CH}_{\text{карбазол}}$), 8,81 (с, 2H, 2 · $\text{CH}_{\text{карбазол}}$), 10,09 (с, 2H, 2 · $\text{CH}_{\text{тетразол}}$), 12,67 (с, 1H, NH); спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 112,6, 114,3, 120,3, 122,3, 126,1, 140,5, 142,4; ИК-спектр, cm^{-1} : 3245 сл., 3094 ср., 1662 сл., 1610 сл., 1586 сл., 1549 сл., 1498 с., 1392 сл., 1310 ср., 1245 ср., 1206 ср., 1178 с., 1093 с., 1045 ср., 1000 ср., 967 сл., 861 ср., 806 с., 735 сл., 715 сл., 661 ср., 591 с., 560 ср., 534 ср., 511 ср., 418 ср.; $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_9$ (303,28), %: C 55,39 (рассчитано 55,44), H 3,02 (рассчитано 2,99), N 41,03 (рассчитано 41,57).

3,7-Динитрофенотиазин. К смеси 2,0 г (0,001 моль) фенотиазина, 10 мл дихлорметана и 4 мл уксусной кислоты при перемешивании порционно добавляли 2,1 г (0,003 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. В момент добавления нитрита натрия реакция смесь приобретала зеленую окраску, которая по мере протекания реакции темнела и, наконец, становилась темно-фиолетовой. После этого дополнительно добавляли 12 мл уксусной кислоты, 10 мл дихлорметана и 2,1 г (0,003 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, образовавшийся осадок 3,7-динитрофенотиазина отфильтровывали и промывали этанолом, водой и снова этанолом (по 10 мл). Полученный продукт перемешивали 20 мин в 10 мл диметилформамида при температуре 90–100 °С, охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали 15 мл этанола. После высушивания в вакууме при комнатной температуре получали 2,5 г (86 %) 3,7-динитрофенотиазина в виде коричневого аморфного порошка с температурой плавления

ния выше 350 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6,73–6,75 (д, 2H, ArH), 7,78 (с, 2H, ArH), 7,86–7,88 (д, 2H, ArH), 10,12 (с, 1H, NH); спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 114,6, 116,6, 121,6, 124,7, 142,4, 145,0; $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (289,27), %: С 49,47 (рассчитано 49,83), Н 2,62 (рассчитано 2,44), N 14,09 (рассчитано 14,53).

3,7-Ди(тетразол-1-ил)фенотиазин. Смесь 2,89 г (0,01 моль) 3,7-динитрофенотиазина, 23,7 г (0,2 моль) олова, 300 мл 20 % соляной кислоты и 50 мл уксусной кислоты кипятили с обратным охлаждением при перемешивании в течение 20 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и сушили на воздухе образовавшийся бесцветный осадок. К полученному продукту добавляли 1,95 г (0,03 моль) NaN_3 , 14,8 г (0,01 моль) $\text{HC}(\text{OEt})_3$ и 14,4 г (0,24 моль) CH_3COOH , и реакционную смесь перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 5 ч. По окончании процесса реакционную смесь при перемешивании выливали в смесь 30 мл 25 % соляной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при 100 °С. Получали 3,2 г (95 %) 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина в виде аморфного порошка черного цвета с температурой разложения 257 °С после очистки переосаждением из диметилформаида в воду. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 6,85–6,86 (д, 2H, ArH), 7,51–7,54 (м, 4H, ArH), 9,35 (с, 1H, NH), 9,92 (с, 2H, $\text{CH}_{\text{тетразол}}$); спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 114,95, 116,91, 119,17, 121,08, 128,23, 141,78, 141,84; ИК-спектр, cm^{-1} : 3286 с., 3199 ср., 2925 ср., 1655 с., 1607 ср., 1489 ос., 1434 ср., 1385 ср., 1319 с., 1205 с., 1177 ср., 1145 сл., 1090 с., 1052 ср., 1009 ср., 967 сл., 899 сл., 861 ср., 804 ср., 745 сл., 711 сл., 659 сл., 565 сл., 521 сл., 472 сл., 446 сл.; $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_9\text{S}$ (335,35), %: С 50,37 (рассчитано 50,14), Н 2,61 (рассчитано 2,44), N 37,19 (рассчитано 37,59).

Результаты и их обсуждение

Функциональные группы могут быть введены в молекулы карбазола и фенотиазина путем замещения либо атомов водорода карбоциклов, либо протона у атома азота [29]. В целях получения соединений, сочетающих в своей структуре как карбазольный или фенотиазинный, так и тетразольный цикл, изучены возможности введения тетразольных фрагментов в карбоциклы карбазола и фенотиазина. Известно, что удобным методом получения 1-замещенных тетразолов является реакция гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия [30]. В то же время первичные арил-амины можно получить нитрованием арильного цикла и последующим восстановлением нитрогруппы. Именно этот подход использовался в настоящей работе для введения тетразол-1-ильных заместителей в арильные циклы карбазола и фенотиазина. Схемы проведенных превращений представлены на рис. 1.

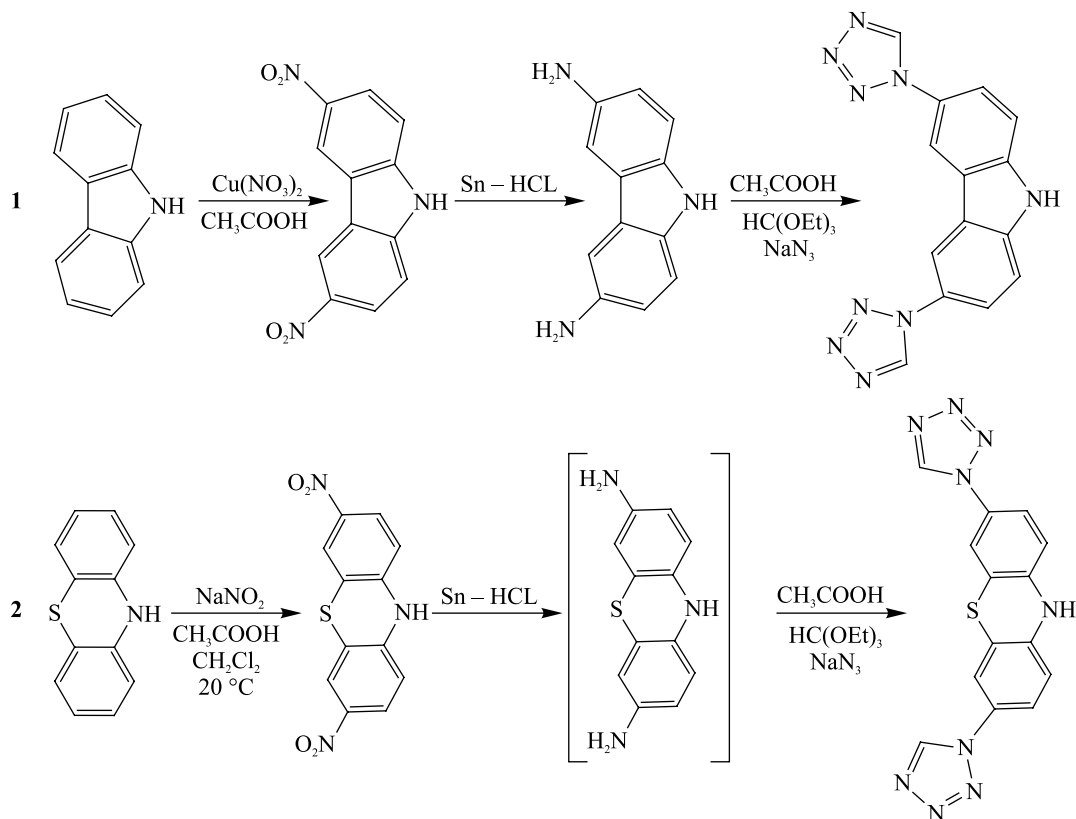


Рис. 1. Схемы синтеза 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола (1) и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина (2)

Fig. 1. Synthesis of 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole (1) and 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine (2)

3,6-Динитрокарбазол был получен нитрованием карбазола в мягких условиях с применением нитрующей смеси $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{COOH}$. Обязательным условием успешного протекания реакции является отсутствие в реакционной смеси воды, в связи с чем процесс проводили в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Несмотря на использование относительно мягкой нитрующей смеси, в результате реакции образуется смесь 3,6- и 1,6-динитрокарбазолов. Разделение продуктов реакции было основано на их различной растворимости в спиртовом растворе гидроксида калия. Дополнительно целевой продукт очищался методом перекристаллизации. Восстановление 3,6-динитрокарбазола атомарным водородом ($\text{Sn} - \text{HCl}$) с выходом более 80 % приводит к образованию 3,6-диаминокарбазола. Следует отметить, что из-за малой растворимости 3,6-динитрокарбазола в соляной кислоте реакцию проводили в смеси соляной и уксусной кислот. Это позволило существенно сократить время, необходимое для полного протекания реакции. Образующийся продукт имеет техническое качество (содержание основного вещества, по данным ЯМР-спектроскопии, составляет около 95 %) и при хранении на воздухе быстро меняет цвет, что связано, по-видимому, с протекающими процессами окисления. Таким образом, имеет смысл вводить его в следующую реакцию непосредственно после получения. 3,6-Диаминокарбазол гладко взаимодействует с триэтилортоформиатом и азидом натрия в уксусной кислоте, образуя 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол с выходом около 60 % (метод А).

В целях оптимизации процесса получения 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола в рамках настоящей работы предложен метод его получения, исключая очистку промежуточного 3,6-диаминокарбазола перед стадией гетероциклизации с триэтилортоформиатом и азидом натрия (метод Б). Оптимизированный метод позволяет получать целевой 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол с выходом около 90 %.

3,7-Динитрофенотиазин был получен нитрованием фенотиазина азотистой кислотой, образующейся *in situ* из нитрита натрия и уксусной кислоты. Использование именно такой нитрующей системы исключает возможное окисление циклического атома серы фенотиазина, наблюдаемое, например, при его нитровании азотной кислотой. Восстановление 3,7-динитрофенотиазина атомарным водородом ($\text{Sn} - \text{HCl}$) приводит к образованию 3,7-диаминофенотиазина. Из-за малой растворимости 3,7-динитрофенотиазина в соляной кислоте, как и в случае с 3,6-динитрокарбазолом, реакцию проводили в смеси соляной и уксусной кислот. Образующийся продукт, выпадающий в осадок из реакционной смеси, вводился в реакцию с триэтилортоформиатом и азидом натрия без очистки и идентификации, приводя к целевому 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазину с выходом более 90 %.

3,6-Ди(тетразол-1-ил)карбазол и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин малорастворимы в воде и большинстве органических растворителей, за исключением диметилформамида и диметилсульфоксида. В спектрах ЯМР ^1H этих соединений присутствуют характерные для 1-замещенных арилтетразолов синглеты протонов у атома углерода тетразольного цикла в области 9,9–10,1 м. д., сигналы арильных протонов 3,6-дизамещенных карбазолов и 3,7-дизамещенных фенотиозинов в интервале 6,8–8,8 м. д., а также сигналы NH-групп. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют характерные сигналы циклического атома углерода тетразольного цикла в области 140–142 м. д.

По данным комплексного термического анализа, 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин разлагаются без плавления с выраженными экзоэффектами, имеющими максимумы при 270 °С (рис. 2) и 257,1 °С (рис. 3) соответственно. Наличие экзоэффекта при термическом разложении изученных соединений обусловлено деструкцией тетразольных циклов, входящих в состав их молекул.

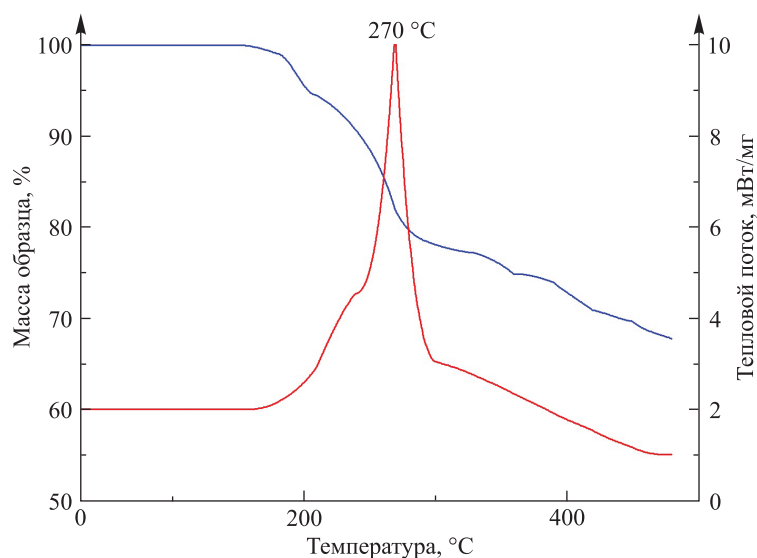


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные для 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола

Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole

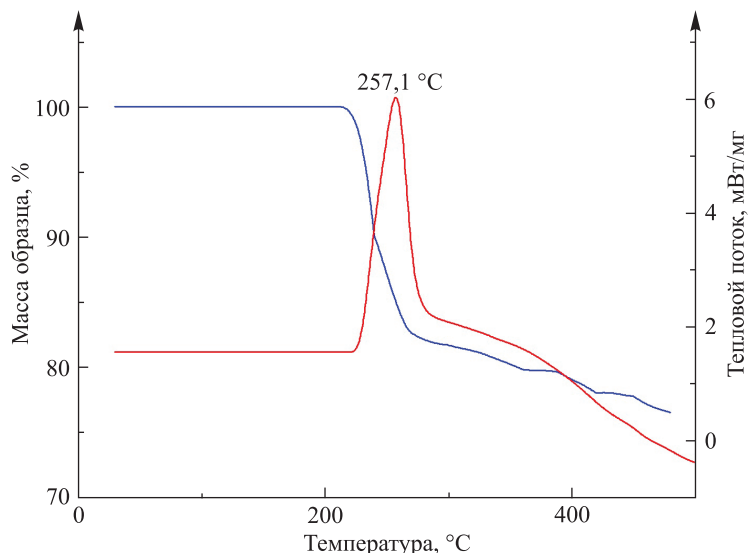


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные для 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина
Fig. 3. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine

Согласно данным UV-VIS спектроскопии (рис. 4) в результате введения тетразолильных группировок в молекулы карбазола и фенотиазина максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра, что обусловлено электроноакцепторным влиянием тетразолильных заместителей и, как следствие, перераспределением π -электронной плотности в молекулах карбазолил- и фенотиазинил-бис-тетразолов.

Как показали проведенные исследования, 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин является кислотно-основным индикатором, водные растворы которого меняют цвет в зависимости от pH среды. В сильнощелочной среде цвет индикатора красный, в нейтральной и кислой среде он темно-фиолетовый. Границы перехода, определенные методом потенциометрического титрования, находятся в интервале значений pH от 11,6 до 10,5 (рис. 5).

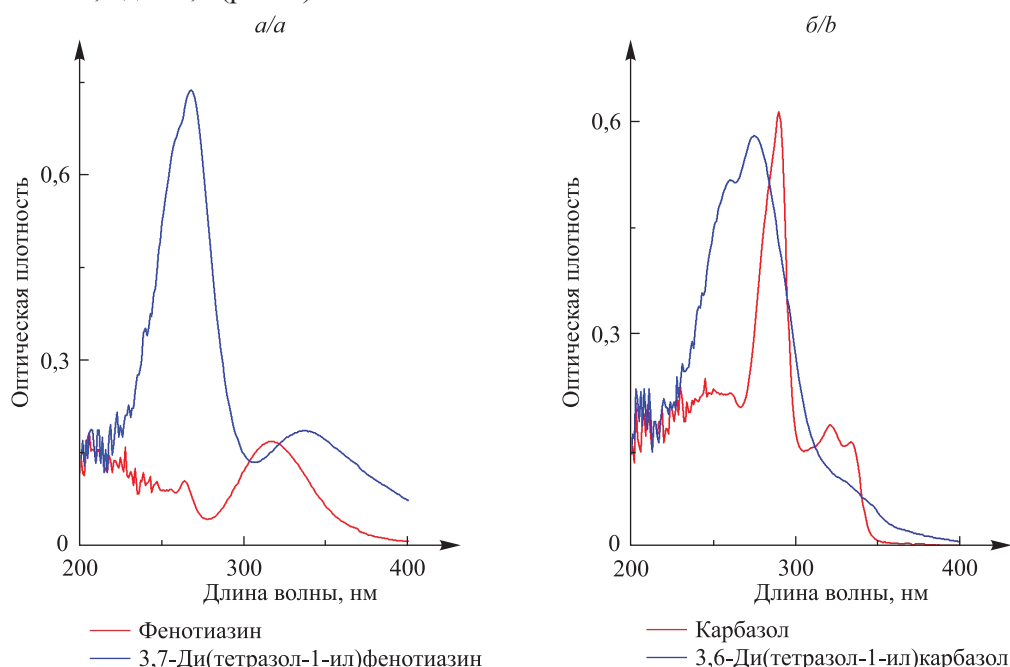


Рис. 4. Спектры UV-VIS:
а – фенотиазин и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин;
б – карбазол и 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол

Fig. 4. UV-VIS spectra:
а – phenothiazine and 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine;
б – carbazole and 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole

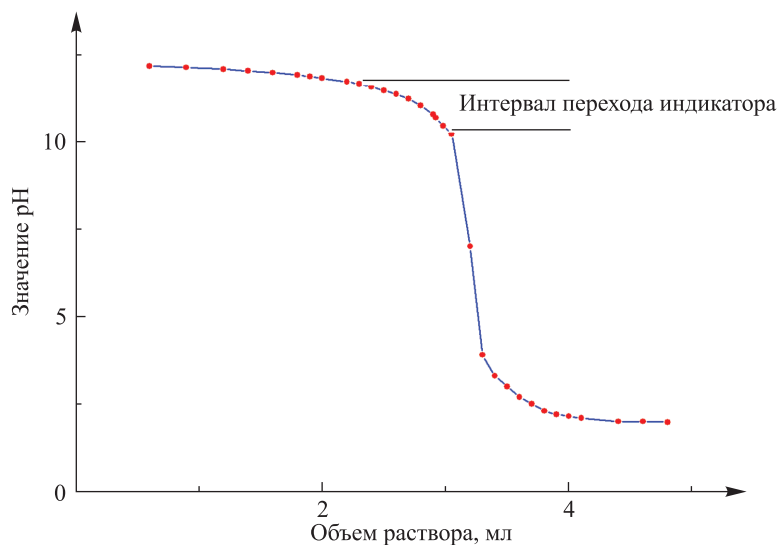


Рис. 5. Кривая титрования 0,035 н. раствора гидроксида натрия 0,1 н. раствором серной кислоты в присутствии 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина в качестве индикатора

Fig. 5. Titration curve of 0.035 N sodium hydroxide solution with 0.1 N sulfuric acid solution in the presence of 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine as indicator

Заклучение

Экспериментально исследованы возможности введения тетразолильных заместителей в молекулы карбазола и фенотиазина путем замещения атомов водорода карбоциклов. Показано, что методы нитрования и восстановления могут использоваться для получения 3,6-диаминокарбазола и 3,7-диаминофенотиазина, гетероциклизация которых с триэтилортоформиатом и азидом натрия приводит к получению с хорошим выходом 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина соответственно. Изучены некоторые физико-химические (растворимость, термическая устойчивость) и спектральные (ИК, ЯМР, UV-VIS) свойства 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина. Установлено, что 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин является кислотно-основным индикатором, водные растворы которого изменяют окраску в интервале значений pH от 11,6 до 10,5.

Библиографические ссылки / References

1. Bashir M, Bano A, Ijaz AS, Chaudhary BA. Recent developments and biological activities of *N*-substituted carbazole derivatives: a review. *Molecules*. 2015;20(8):13496–13517. DOI: 10.3390/molecules200813496.
2. Varga B, Csonka Á, Csonka A, Molnár J, Amaral L, Spengler G. Possible biological and clinical applications of phenothiazines. *Anticancer Research*. 2017;37(11):5983–5993. DOI: 10.21873/anticancer.12045.
3. Kalkanidis M, Klonis N, Tilley L, Deady LW. Novel phenothiazine antimalarials: synthesis, antimalarial activity, and inhibition of the formation of β -haematin. *Biochemical Pharmacology*. 2002;63(5):833–842. DOI: 10.1016/s0006-2952(01)00840-1.
4. Onoabedje EA, Egu SA, Ezeokkonkwo MA, Okoro UC. Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine and phenoxazine polycycles. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1175:956–962. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2018.08.064.
5. Manickam M, Iqbal P, Belloni M, Kumar S, Preece JA. A brief review of carbazole-based photorefractive liquid crystalline materials. *Israel Journal of Chemistry*. 2012;52(10):917–934. DOI: 10.1002/ijch.201200058.
6. Karon K, Lapkowski M. Carbazole electrochemistry: a short review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015;19(9):2601–2610. DOI: 10.1007/s10008-015-2973-x.
7. Jia H-L, Peng Z-J, Chen Y-C, Huang C-Y, Guan M-Y. Highly efficient stereoscopic phenothiazine dyes with different anchors for dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*. 2018;42(23):18702–18707. DOI: 10.1039/C8NJ04164D.
8. Qiu X, Shi J, Xu X, Lu Y, Sun Q, Xue S, et al. Tuning the optoelectronic properties of phenothiazine-based D–A-type emitters through changing acceptor pattern. *Dyes and Pigments*. 2017;147:6–15. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.07.064.
9. Luo J-S, Wan Z-Q, Jia C-Y. Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Chinese Chemical Letters*. 2016;27(8):1304–1318. DOI: 10.1016/j.ccl.2016.07.002.
10. Buckley A. *Organic light-emitting diodes (OLEDs): materials, devices and applications*. [S. l.]: Woodhead Publishing; 2013. 666 p.
11. Krucaite G, Grigalevicius S. A review on low-molar-mass carbazole-based derivatives for organic light emitting diodes. *Synthetic Metals*. 2019;247:90–108. DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.11.017.
12. Bezvikonnyi O, Gudeika D, Volyniuk D, Mimaite V, Sebastine BR, Grazulevicius JV. Effect of donor substituents on thermally activated delayed fluorescence of diphenylsulfone derivatives. *Journal of Luminescence*. 2019;206:250–259. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.10.018.

13. Shanmugasundaram K, Chitumalla RK, Jang J, Choe Y. Phenothiazine based blue emitter for light-emitting electrochemical cells. *New Journal of Chemistry*. 2017;41(18):9668–9673. DOI: 10.1039/C7NJ00976C.
14. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
15. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*. 2006;75(6):507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
16. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *ARKIVOC*. 2012;2012(1):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.
17. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;375:164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.
18. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.
19. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey F, Vitorica-Yrezábal IJ. Spin-crossover modification through selective CO₂ sorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.
20. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal-organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.
21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1H-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
24. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron*. 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.
25. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10.1039/C6DT02306A.
26. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Ivashkevich OA. New advances in chemistry of tetrazoles. *Sviridovskie chteniya*. 2014;10:193–205. Russian.
27. Kyziox JB, Daszkiewicz Z, Hetper J. Fragmentation of some nitrocarbazoles and their 9-alkyl derivatives. *Organic Mass Spectrometry*. 1987;22(1):39–42. DOI: 10.1002/oms.1210220110.
28. Litvinenko LM, Shved EN, Popova RS, Popov AF, Pirgo MD. Spatial structure and electronic conduction of bridge compounds. *Doklady Chemistry*. 1981;258:208–211.
29. RamVJ, Sethi A, Nath M, Pratap R. *The chemistry of heterocycles: nomenclature and chemistry of three to five membered heterocycles*. Netherlands: Elsevier; 2019. Chapter 5, Five-Membered Heterocycles; p. 149–478.
30. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.

Получена 28.10.2022 / принята 22.12.2022.
Received 28.10.2022 / accepted 22.12.2022.

УДК 541.138:546.24:546.87:546.47:544.643.076.2

СВЕРХРЕШЕТКИ Bi_5Te_3 КАК КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ВОДНОГО ЦИНК-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

А. С. БОКОВЕЦ¹⁾, Г. А. РАГОЙША²⁾, Е. Н. АНИСКЕВИЧ¹⁾, Е. А. СТРЕЛЬЦОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Разработан прототип водного цинк-ионного аккумулятора, который в стадии разряда использует поверхностное подпотенциальное осаждение цинка на электроактивном материале, принимающем при переносе заряда ионы Zn^{2+} . В качестве катодного материала выбраны сверхрешетки $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$, состав которых соответствует формуле Bi_5Te_3 . Процессы переноса заряда в катоде при зарядке аккумулятора и его разряде исследованы методами циклической вольтамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии и записи гальваностатических кривых заряда и разряда. Присутствие в сверхрешетках нанослоев висмута обеспечивает эффективный перенос заряда в материале катода, а слои теллурида висмута принимают ионы Zn^{2+} , формирующие адатомные слои цинка, которые анодно окисляются в процессе зарядки аккумулятора.

Ключевые слова: теллурид висмута; висмут; сверхрешетка; цинк; аккумулятор; подпотенциальное осаждение.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» на 2021–2025 гг. (научно-исследовательские работы 20210562 и 20211465).

Bi_5Te_3 SUPERLATTICES AS A CATHODE MATERIAL FOR AQUEOUS ZINC-ION BATTERY

A. S. BAKAVETS^a, G. A. RAGOISHA^b, Y. M. ANISKEVICH^a, E. A. STRELTSOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: A. S. Bakavets (alexeibokovets@gmail.com)

A prototype of the aqueous zinc-ion battery which uses in the discharge stage the underpotential deposition with charge transfer of Zn^{2+} ions to Zn adlayer on electroactive material has been developed. The cathode material was $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Образец цитирования:

Боковец АС, Рагойша ГА, Анискевич ЕН, Стрельцов ЕА. Сверхрешетки Bi_5Te_3 как катодный материал водного цинк-ионного аккумулятора. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:28–36.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-28-36>

For citation:

Bakavets AS, Ragoisha GA, Aniskevich YM, Streltsov EA. Bi_5Te_3 superlattices as a cathode material for aqueous zinc-ion battery. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:28–36. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-28-36>

Авторы:

Алексей Степанович Боковец – аспирант кафедры электрохимии химического факультета. Научный руководитель – Г. А. Рагойша.

Геннадий Антонович Рагойша – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Евгений Николаевич Анискевич – старший научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета.

Евгений Анатольевич Стрельцов – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой электрохимии химического факультета.

Authors:

Aliaksei S. Bakavets, postgraduate student at the department of electrochemistry, faculty of chemistry.

alexeibokovets@gmail.com

Genady A. Ragoisha, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

ragoishag@bsu.by

Yauhen M. Aniskevich, senior researcher at the department of electrochemistry, faculty of chemistry.

aniskevich.y.m@gmail.com

Eugene A. Streltsov, doctor of science (chemistry), full professor; head of the department of electrochemistry, faculty of chemistry.

streltea@bsu.by

superlattice with the composition corresponding to Bi_5Te_3 . The charge transfer in the cathode during battery charging and discharging is characterised by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge and discharge curves recording. The presence of bismuth nanolayers in the superlattice ensures efficient charge transfer in the cathode material, while bismuth telluride layers accept Zn^{2+} ions with the formation of adatomic zinc layers, the latter are oxidised anodically during battery charging.

Keywords: bismuth telluride; bismuth; superlattice; zinc; battery; underpotential deposition.

Acknowledgements. This work was supported financially by the programme of state scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» for 2021–2025 (research works 20210562 and 20211465).

Введение

Цинк-ионные аккумуляторы с водными электролитами в последние годы активно исследуются [1–5] в целях поиска путей замены ими литий-ионных аккумуляторов в тех приложениях, где литий или органические растворители, используемые в литий-ионных аккумуляторах, не удовлетворяют требованиям безопасности, в частности противопожарной. Также это обусловлено уменьшением доступности источников лития и значительным ростом цен на него, связанным с резким увеличением масштабов потребления данного металла, прежде всего в автомобильных батареях. По оценкам экспертов Парижского политехнического института, цена сырья для производства лития с января 2021 по январь 2022 г. увеличилась более чем в 4 раза¹.

Цинк значительно доступнее лития. Катодные и анодные реакции с участием цинка и его ионов эффективно протекают в водных растворах, причем в реакции



в отличие от аналогичной реакции с участием однозарядного иона Li^+ , потребляются два электрона на один атом металла, что обеспечивает более эффективное запасание заряда, частично компенсирующее относительно невысокое напряжение цинк-ионных аккумуляторов.

Анодом (электродом, на котором протекает электрохимическая реакция окисления при получении энергии от аккумулятора) выступает цинк [6]. В качестве активного материала катода предложен ряд соединений, способных принимать ионы Zn^{2+} при переносе заряда, таких как диоксид марганца [7], диоксид ванадия [4], ванадаты металлов [8; 9], сульфиды (Mo_6S_8 [10], MoS_2 [11], Bi_2S_3 [12]) и селениды (VSe_2 [13], Bi_2Se_3 [14]). В процессе подготовки настоящей работы появилась информация об исследовании Bi_2Te_3 [15] в качестве катодного материала цинк-ионного аккумулятора. Среди халькогенидов особый интерес представляют халькогениды висмута, являющегося типичным элементом зеленых технологий. Эти соединения относятся к полупроводникам, поэтому для эффективного переноса заряда в массивах из большого количества частиц халькогенидов висмута необходимо формировать композиции с низкоомными каналами протекания тока. Например, использование теллурида висмута в качестве анода калий-ионного аккумулятора было обеспечено объединением частиц теллурида висмута с наночастицами углерода (электроды $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{C}$ [16]).

В данной работе реализована идея использования в качестве катодного материала цинк-ионного аккумулятора электропроводящих сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ состава Bi_5Te_3 . Структура сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ сформирована чередованием пятиатомных слоев $\text{Te} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{Te}$, характерных для слоистой структуры кристалла теллурида висмута, и двухатомных слоев висмута. Ранее [17–19] авторами исследованы процессы электрохимического получения сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ разного количественного состава и их электрохимические свойства. Устойчивость и относительная легкость формирования сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ обусловлена тем, что слои $\text{Te} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{Te}$ толщиной пять атомов в кристаллической структуре теллурида висмута соединены друг с другом лишь слабыми ван-дер-Ваальсовыми силами, поэтому висмут легко внедряется в кристаллическую решетку теллурида висмута в виде двухатомных слоев ($m = n$ в формуле сверхрешетки, что соответствует Bi_4Te_3) (рис. 1) [19; 20].

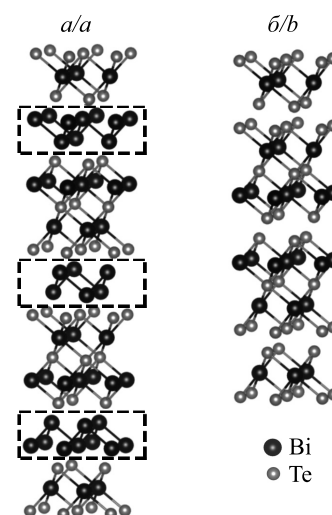


Рис. 1. Кристаллические структуры представителя сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ (а) и теллурида висмута Bi_2Te_3 (б)

Fig. 1. Crystal structure of a superlattice of $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ series (a) and bismuth telluride Bi_2Te_3 (b)

¹Sanin M. E. Why are lithium prices skyrocketing? [Electronic resource]. URL: <https://www.polytechnique-insights.com/en/columns/economy/why-are-lithium-prices-skyrocketing/> (date of access: 30.10.2022).

При соотношении количества атомов висмута и теллура, соответствующем формуле Bi_5Te_3 , половина слоев висмута, внедренных между слоями $\text{Te} - \text{Bi} - \text{Te} - \text{Bi} - \text{Te}$, представляют собой двоянные двухатомные слои, которые фактически являются двумерными нанопроводниками. Висмут в них еще не формирует отдельной фазы и проявляет электрохимические свойства, отличающиеся от свойств металлического висмута, в частности имеет более высокий потенциал анодного окисления [19]. Электрохимическое осаждение сверхрешеток позволяет строго контролировать их состав и структуру, обеспечивая внедрение в кристаллическую решетку теллурида висмута двухатомных слоев висмута, а также их пар. Электроосаждение сверхрешеток – прецизионный, но недостаточно быстрый процесс для получения Bi_5Te_3 в больших количествах, необходимых для создания электродов аккумуляторов. По этой причине в настоящей работе реализован гидротермальный синтез активного материала катода на основе модифицированной методики [21] получения теллурида висмута. Состав Bi_5Te_3 выбран с учетом результатов ранее проведенного исследования [19], показавшего появление склонности сверхрешеток к анодному разрушению при дальнейшем увеличении содержания в них висмута.

Материалы и методы исследования

Гидротермальный синтез порошка Bi_5Te_3 . В пробирке 1 растворяли 1,116 г $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ в 2 мл концентрированной соляной кислоты до получения прозрачного раствора. Далее в химическом стакане готовили раствор 0,438 г трилона Б в 32 мл дистиллированной воды, а в пробирке 2 – раствор 0,83 г гидроксида натрия в 1,5 мл дистиллированной воды. В тефлоновый стакан автоклава помещали 0,333 г измельченного теллура, затем последовательно переносили содержимое пробирки 1, химического стакана и пробирки 2. При перемешивании небольшими порциями в реакционную смесь вносили 0,766 г борогидрида натрия. После прекращения выделения газа автоклав закрывали и выдерживали реакционную смесь при температуре 150 °С на протяжении 24 ч. Полученный черный порошок промывали на стеклянном фильтре дистиллированной водой и ацетоном и высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч. Масса синтезированного порошка составила 1,1 г.

Структурный анализ. Элементный состав и микрофотографии порошка Bi_5Te_3 получены с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 (*Carl Zeiss*, Германия). Рентгенограмма записана на дифрактометре Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) (излучение CuK_α с длиной волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Параметры подрешетки вычислены с использованием программы *Jana2006* [22].

Электрохимические измерения. Циклические вольтамперограммы, кривые заряда и разряда и спектры импеданса получены на потенциостате Autolab PGSTAT101 (*Metrohm*, Нидерланды). Рабочий электрод для исследования в трехэлектродной ячейке готовили путем нанесения на сетку из нержавеющей стали смеси из 80 мас. % Bi_5Te_3 , 10 мас. % поливинилиденфторида и 10 мас. % ацетиленовой сажи, диспергированных в N-метилпирролидоне. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения в трехэлектродной ячейке использовали цинковые электроды. Для записи гальваностатических кривых заряда и разряда и спектров импеданса был собран кнопочный элемент питания типа 2032, где рабочий электрод готовился так же, как и для измерений в трехэлектродной ячейке, противоеlectродом являлся цинк, а в качестве сепаратора использовалось стекловолокно.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2, а) полученный порошок представляет собой однофазную систему. По результатам элементного анализа мольная доля висмута в образце составила 0,67 (ожидаемое значение у Bi_5Te_3 равняется 0,625), мольная доля теллура – 0,33 (ожидаемое значение у Bi_5Te_3 равняется 0,375). Высокий практический выход синтеза, отсутствие побочных продуктов, присутствие только одной фазы продукта на рентгенограмме и наличие экспериментальной погрешности при определении элементного состава методом энергодисперсионной спектроскопии позволяют считать, что состав полученного порошка соответствует составу Bi_5Te_3 , который закладывался при планировании синтеза. Рентгенограмма полученного порошка применялась для расчета параметров подрешетки в программе *Jana2006* с использованием ранее описанной методики [17]. Параметры подрешетки имеют значения $a_{\text{sub}} = 4,445 \text{ \AA}$, $c_{\text{sub}} = 5,983 \text{ \AA}$ при достаточно высокой надежности модели ($wR_p = 8,98$). Согласно данным, полученным при изучении электроосажденных тонких пленок сверхрешеток $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ [17], сопоставление параметров подрешетки и элементного состава позволяет отнести синтезированное соединение к классу натуральных сверхрешеток висмута – теллурида висмута состава $(\text{Bi}_2)_{1,5}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_1$. Микрофотографии полученного порошка представлены на рис. 2, б и в.

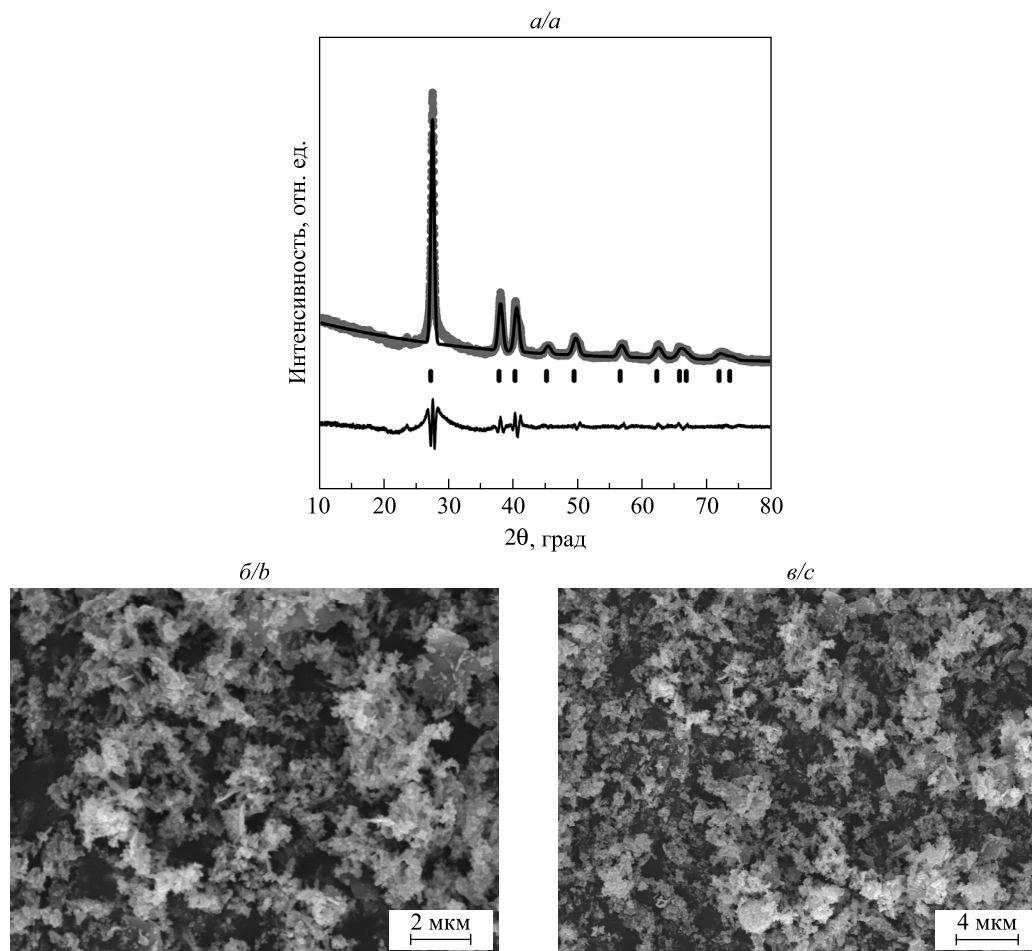


Рис. 2. Экспериментальная рентгенограмма порошка Bi_5Te_3 с наложенной на нее рассчитанной рентгенограммой подрешетки и разность между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами (нижняя кривая) (а). СЭМ-фотографии порошка Bi_5Te_3 при различном увеличении (б, в)

Fig. 2. Observed, calculated and difference (lower curve) XRD patterns of Bi_5Te_3 powder (a).

SEM images of Bi_5Te_3 powder at different magnifications (b, c)

Процессы катодного внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 и анодного окисления получаемого продукта исследованы методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной системе (рис. 3), а количественные характеристики аккумулятора $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$, собранного в корпусе элемента питания типа 2032, – методом записи кривых заряда и разряда (рис. 4). Как видно из рис. 3, потенциал пика катодной реакции в первых двух циклах уменьшается с 0,6 до 0,4 В, а после выхода в относительно стационарный режим циклического восстановления и окисления устанавливается между этими начальными значениями. Анодный заряд хорошо соответствовал катодному заряду в устоявшемся режиме циклической поляризации. Хотя электрод принимает почти половину заряда в анодной реакции до 1,2 В в положительном направлении сканирования потенциала, завершение окисления в области 1,5 В оказалось необходимым для восстановления способности электрода принимать ионы Zn^{2+} при переносе заряда в отрицательном направлении сканирования потенциала в следующем цикле. Таким образом, реакции, обуславливающие заряд и разряд в данной системе, имеют явные признаки электрохимически необратимых реакций, что подтверждается характером кривых заряда и разряда аккумулятора $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$.

Рабочее напряжение разряда 0,68 В устанавливается при гальваностатическом разряде после кратковременного падения напряжения до более низкого значения (см. рис. 4), что связано с электрохимической необратимостью реакций, обуславливающих работу данного аккумулятора. После глубокого разряда и включения режима зарядки напряжение быстро достигает величины 1,1 В, при которой потребляется

основная часть тока зарядки. Горизонтальный характер кривой разряда типичен для фарадеевского механизма запасания энергии в аккумуляторе при хорошей кинетике реакций, не ограниченной проблемами доставки носителей заряда к активным участкам электрода. Хотя в данном случае используются электрохимически необратимые реакции (необратимые в том смысле, что в них не устанавливается равновесие между окисленной и восстановленной формами электрохимически активного материала катода), переход между режимами разряда и зарядки аккумулятора не связан с потерями энергии на побочные реакции. Оба режима на кривых соединены вертикальными линиями, «хвосты» в области высоких и низких напряжений приведены для полноты описания процессов.

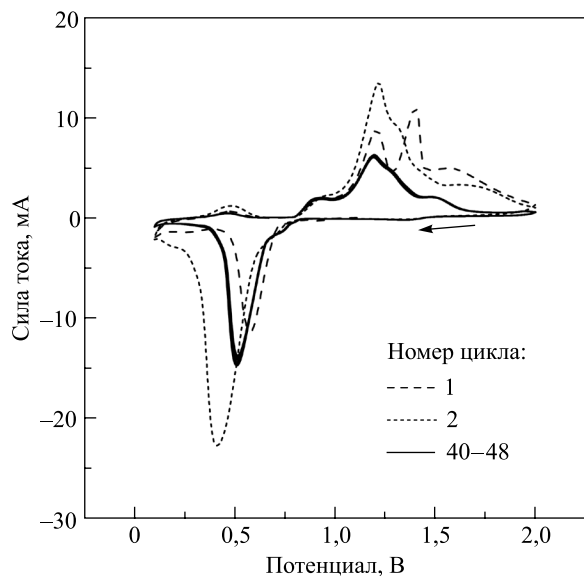


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма электрода Bi_5Te_3 в растворе 1 моль/л ZnSO_4 ($\frac{dE}{dt} = 1 \text{ мВ/с}$)

Fig. 3. Cyclic voltammogram of Bi_5Te_3 electrode in 1 mol/L ZnSO_4 ($\frac{dE}{dt} = 1 \text{ mV/s}$)

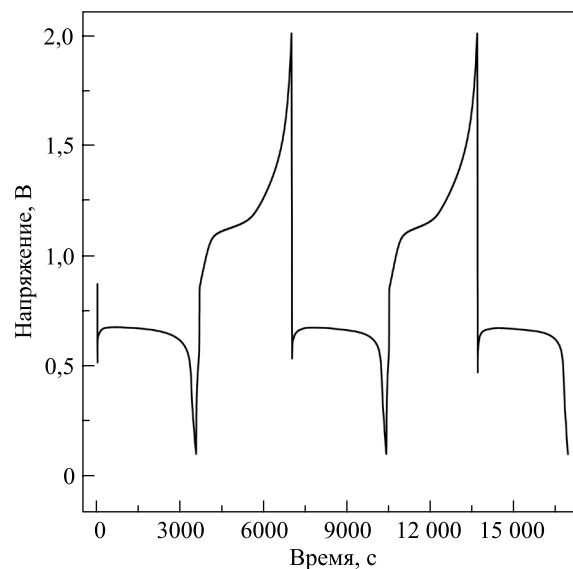


Рис. 4. Кривые заряда и разряда аккумулятора $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$ (ток заряда 0,485 мА, ток разряда -0,485 мА)

Fig. 4. Charge and discharge curves for a coin cell $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$ battery (charge current 0.485 mA, discharge current -0.485 mA)

Особенности заряда и разряда, связанные с электрохимической необратимостью используемых реакций, изучены методом электрохимической импедансной спектроскопии (рис. 5). Следует отметить, что данные импедансной спектроскопии приводят авторы многих исследований процессов в цинк-ионных батареях. Однако в материаловедческой литературе, имеющей отношение к разработке аккумуляторов, получил распространение некорректный подход, в рамках которого спектры импеданса получают при неохарактеризованных величинах потенциала рабочего электрода или напряжения на аккумуляторе, а также неохарактеризованной предыстории достижения соответствующей величины потенциала или напряжения. Типичный пример такого подхода к использованию импедансной спектроскопии дает работа [15]. В ней авторы приводят и обсуждают спектр импеданса как фиксированную характеристику системы $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$, пренебрегая тем, что в электрохимических системах вид и параметры спектра импеданса изменяются в широких пределах в зависимости от величины потенциала исследуемого электрода, которая в аккумуляторе контролируется величиной напряжения. Из рис. 5 видно, насколько сильно различаются спектры импеданса, соответствующие разным точкам на кривой заряда и разряда.

Неполный полукруг, присутствующий в спектрах на рис. 5, б, д и ж, обусловлен параллельным соединением емкости двойного электрического слоя и сопротивления межфазного переноса заряда. Величина последнего обратно пропорциональна скорости электрохимической реакции: чем быстрее протекает электрохимическая реакция, тем меньше сопротивление межфазного переноса заряда и тем сильнее правая часть спектра загибается в полукруг (в координатах Найквиста правая часть спектра соответствует низким частотам; на таких графиках частота присутствует в неявной форме). В связи с этим интерес представляет тот факт, что даже при одинаковых напряжениях на аккумуляторе спектры, полученные в режимах зарядки и разряда, сильно различаются (см. пары спектров, приведенные на рис. 5, а – е).

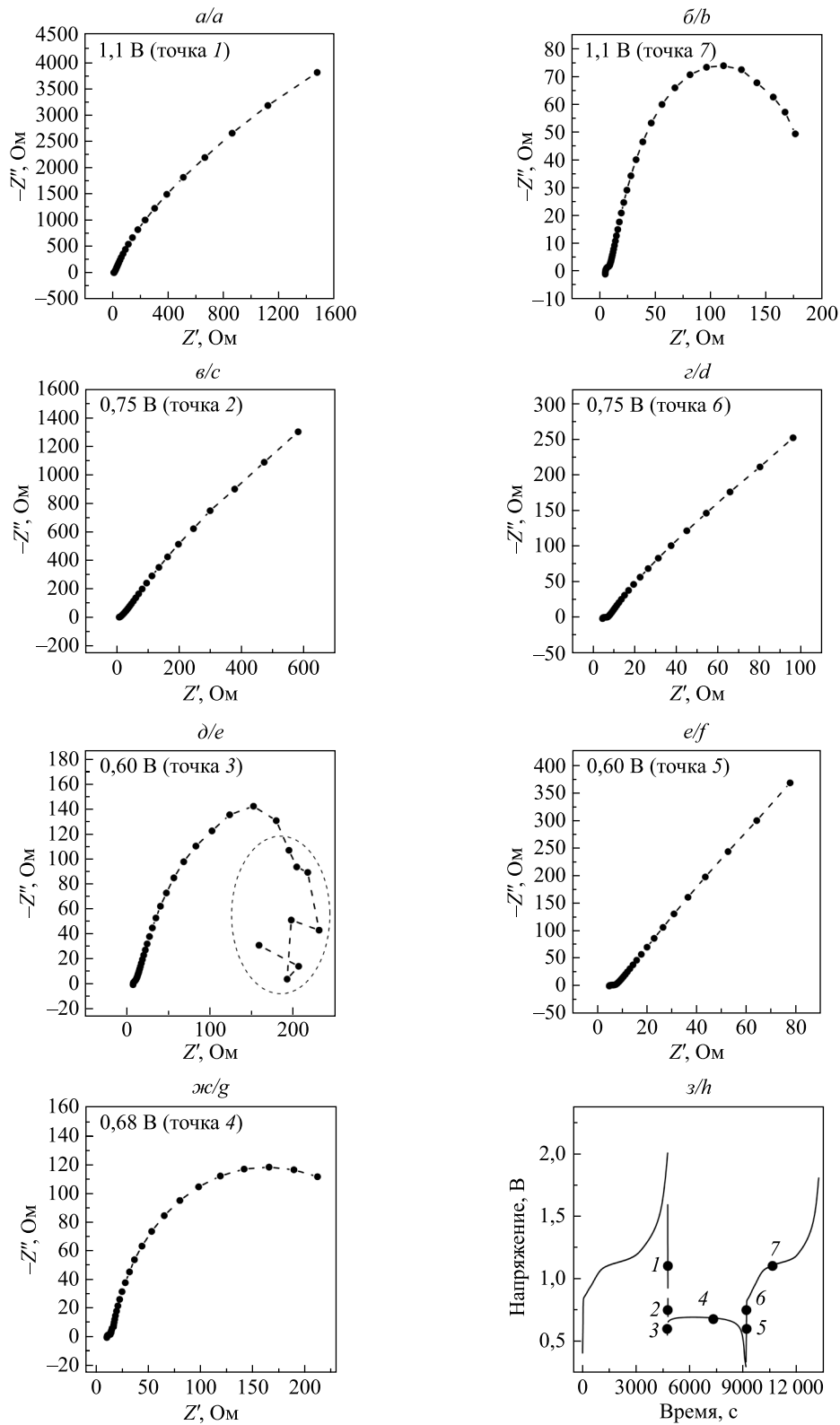


Рис. 5. Спектры импеданса, соответствующие разным стадиям заряда и разряда аккумулятора $Zn - Bi_5Te_3$ (а – ж) (Z' – действительный импеданс, Z'' – мнимый импеданс). Нумерованными точками на кривой заряда и разряда (з) показана последовательность состояний, в которых получены спектры импеданса

Fig. 5. Impedance spectra of the coin cell $Zn - Bi_5Te_3$ battery at various stages of charge and discharge (a – g) (Z' – real impedance, Z'' – imaginary impedance). The numbered points at the charge and discharge curve (h) indicate the sequence of states in which impedance spectra were recorded

В точке 1 (см. спектр на рис. 5, а; нумерованная последовательность записи спектров показана на кривой заряда и разряда (рис. 5, з)) аккумулятор находится в заряженном состоянии, и его напряжение еще не опустилось до напряжения начала разряда. В этой точке сопротивление межфазного переноса заряда велико, так как она попадает в область между потенциалами реакций заряда и разряда. Соответственно, на спектре нет полукруга, а значения импеданса велики, что подтверждает отсутствие потерь заряда на бесполезные реакции. При той же величине напряжения в процессе зарядки разряженного аккумулятора (см. спектр на рис. 5, б) на электроде Bi_5Te_3 протекает реакция анодного окисления продукта катодного внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 , поэтому сопротивление межфазного переноса заряда мало, и в низкочастотной области спектра (в его правой части) формируется полукруг со значительно меньшими значениями импеданса. Напряжение 0,75 В на заряженной и разряженной батарее попадает в область между катодной и анодной реакциями, но на разряженной батарее при этом напряжении уже начинается процесс зарядки, в связи с чем значения импеданса в спектре на рис. 5, з, меньше, чем в спектре на рис. 5, в. Особую ситуацию иллюстрирует спектр на рис. 5, д, полученный в точке 3 при запуске процесса разряда. Система в этом состоянии сильно неустойчива, что проявляется в невозможности получения частотной характеристики на низких частотах методом стационарной импедансной спектроскопии (соответствующий участок спектра обведен овалом), одним из условий использования которой является стационарность объекта в масштабе исследуемых частот. При том же напряжении на разряженном аккумуляторе (см. спектр на рис. 5, е) состояния со значительной неустойчивостью уже нет, но нет и быстрой реакции, которая могла бы дать полукруг в спектре импеданса в координатах Найквиста. Наконец, на горизонтальном участке кривой разряда (см. спектр на рис. 5, ж) полукруг с небольшими величинами импеданса является следствием быстрой кинетики внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 .

Какова возможная природа процесса внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 ? В исследовании внедрения ионов Zn^{2+} в Bi_2Te_3 [15] наблюдалась зарядка почти при том же потенциале электрода Bi_2Te_3 , что и в проведенных нами экспериментах при внедрении ионов Zn^{2+} в Bi_5Te_3 . Авторы работы [15] объяснили катодный процесс в терминах внедрения ионов Zn^{2+} в слоистую структуру Bi_2Te_3 . Однако в Bi_5Te_3 плоскости Ван-дер-Ваальса между пятиатомными слоями теллурида висмута уже заполнены висмутом, замена которого цинком едва ли может обеспечить быструю кинетику, наблюдавшуюся при использовании описанных выше методов, причем анодное растворение межслоевого висмута из Bi_5Te_3 , а также самого теллурида висмута возможно лишь в сильноокислой среде [19]. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что область потенциалов катодной реакции в аккумуляторе $\text{Zn} - \text{Bi}_5\text{Te}_3$ соответствует области потенциалов подпотенциального осаждения (*underpotential deposition*, UPD) цинка на теллуре [23]. Ранее проведенное исследование UPD ряда металлов на теллуре и теллуридах [23–25] показало, что соответствующие им области потенциалов UPD почти совпадают. Поэтому неудивительно, что и в исследовании внедрения цинка в теллур [26] зарядка наблюдалась при потенциале внедрения цинка в теллурид висмута, который лишь незначительно меньше потенциала внедрения цинка в Bi_5Te_3 , хотя все три материала (Te , Bi_2Te_3 и Bi_5Te_3) имеют разную структуру с различными возможностями для внедрения сторонних ионов. Исходя из этого, наиболее вероятно, что перенос заряда от ионов Zn^{2+} в рассматриваемом случае, а также, возможно, в процессах зарядки на теллуриде висмута и теллуре обусловлен формированием адатомов цинка на слоях атомов теллура, которыми терминируется поверхность как кристалла Bi_5Te_3 , так и кристалла Bi_2Te_3 . Анодное окисление адатомов цинка формирует поверхностный монослой теллурида цинка, удаление ионов цинка из которого в растворе соли цинка происходит при более высоком потенциале, поэтому повторная катодная зарядка не завершается, если направление сканирования потенциала меняется с положительного на отрицательное до завершения анодного пика. На межслоевом висмуте также возможно UPD цинка в области потенциалов зарядки. Удаление адатомов цинка с атомов висмута, в отличие от их удаления с атомов теллура, протекает обратимо. По-видимому, этот процесс дает маленький пик анодного тока в области катодного пика на циклической вольтамперограмме. Кристаллы теллуридов склонны к терминированию атомами теллура своей внешней поверхности, параллельной плоскости Ван-дер-Ваальса. Поскольку именно плоскости, терминированные атомами теллура, составляют основную часть поверхности кристаллов, а слоистая структура способствует получению очень тонких кристаллов, то катодная реакция осаждения цинка в виде адатомного слоя в электродах, сформированных из большого количества мелких слоистых кристаллов, приводит к запасанию необычно больших для поверхностных реакций зарядов. При этом наличие электропроводящих висмутовых слоев в сверхрешетке Bi_5Te_3 обеспечивает хороший электрический контакт электрохимически активных частиц между собой и с электропроводящей основой электрода, а поверхностная локализация процесса запасания заряда способствует повышению устойчивости к деградации катодного материала в циклах заряда и разряда.

Заклучение

Представленные результаты исследования электрохимического внедрения ионов Zn^{2+} в сверхрешетку $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$, состав которых соответствует формуле Bi_5Te_3 , показали пригодность данного процесса и материала для использования в катодах водного цинк-ионного аккумулятора. Поверхностный характер электрохимического внедрения цинка в ходе разряда аккумулятора представляет практический интерес в связи с быстротой протекания электрохимической реакции, обеспечиваемой ею высокой емкостью вследствие развитой поверхности кристаллитов, полученных гидротермальным методом, и возможностью многократного циклирования заряда и разряда. Входящие в состав сверхрешетки нанослои висмута обеспечивают беспрепятственную доставку носителей заряда к местам электрохимической реакции в катоде. Практически в настоящей работе создан (пока в предварительном варианте) первый аккумулятор, эксплуатирующий поверхностное UPD цинка.

Библиографические ссылки / References

1. Fang G, Zhou J, Pan A, Liang S. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Letters*. 2018;3(10):2480–2501. DOI: 10.1021/acseenergylett.8b01426.
2. Tang B, Shan L, Liang S, Zhou J. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries. *Energy and Environmental Science*. 2019;12:3288–3304. DOI: 10.1039/C9EE02526J.
3. Zhang M, Liang R, Or T, Deng YP, Yu A, Chen Z. Recent progress on high-performance cathode materials for zinc-ion batteries. *Small Structures*. 2021;2(2):2000064. DOI: 10.1002/ssr.202000064.
4. Park JS, Jo JH, Aniskevich Y, Bakavets A, Ragoisha G, Streltsov E, et al. Open-structured vanadium dioxide as an intercalation host for Zn ions: investigation by first-principles calculation and experiments. *Chemistry of Materials*. 2018;30(19):6777–6787. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02679.
5. Zampardi G, La Mantia F. Open challenges and good experimental practices in the research field of aqueous Zn-ion batteries. *Nature Communications*. 2022;13:687. DOI: 10.1038/s41467-022-28381-x.
6. Shin J, Lee J, Park Y, Choi JW. Aqueous zinc ion batteries: focus on zinc metal anodes. *Chemical Science*. 2020;11(8):2028–2044. DOI: 10.1039/D0SC00022A.
7. Siamionau U, Aniskevich Y, Mazanik A, Kokits O, Ragoisha G, Jo JH, et al. Rechargeable zinc-ion batteries with manganese dioxide cathode: how critical is choice of manganese dioxide polymorphs in aqueous solutions? *Journal of Power Sources*. 2022;523:231023. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231023.
8. Alfaruqi MH, Mathew V, Song J, Kim S, Islam S, Pham DT, et al. Electrochemical zinc intercalation in lithium vanadium oxide: a high-capacity zinc-ion battery cathode. *Chemistry of Materials*. 2017;29(4):1684–1694. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05092.
9. Jo JH, Aniskevich Y, Kim J, Choi JU, Kim HJ, Jung YH, et al. New insight on open-structured sodium vanadium oxide as high-capacity and long life cathode for Zn-ion storage: structure, electrochemistry, and first-principles calculation. *Advanced Energy Materials*. 2020;10(40):2001595. DOI: 10.1002/aenm.202001595.
10. Cheng Y, Luo L, Zhong L, Chen J, Li B, Wang W, et al. Highly reversible zinc-ion intercalation into chevrel phase Mo_6S_8 nanocubes and applications for advanced zinc-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016;8(22):13673–13677. DOI: 10.1021/acsami.6b03197.
11. Li H, Yang Q, Mo F, Liang G, Liu Z, Tang Z, et al. MoS_2 nanosheets with expanded interlayer spacing for rechargeable aqueous Zn-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2019;19:94–101. DOI: 10.1016/j.ensm.2018.10.005.
12. Xiong T, Wang Y, Yin B, Shi W, Lee WSV, Xue J. Bi_2S_3 for aqueous Zn ion battery with enhanced cycle stability. *Nano-Micro Letters*. 2020;12:8. DOI: 10.1007/s40820-019-0352-3.
13. Wu Z, Lu C, Wang Y, Zhang L, Jiang L, Tian W, et al. Ultrathin VSe_2 nanosheets with fast ion diffusion and robust structural stability for rechargeable zinc-ion battery cathode. *Nano Micro Small*. 2020;16(35):2000698. DOI: 10.1002/sml.202000698.
14. Peng L, Ren X, Liang Z, Sun Y, Zhao Y, Zhang J, et al. Reversible proton co-intercalation boosting zinc-ion adsorption and migration abilities in bismuth selenide nanoplates for advanced aqueous batteries. *Energy Storage Materials*. 2021;42:34–41. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.07.015.
15. Wang Q, Wang S, Wei NG, Wuet R, Zeng W, Wen L, et al. Aqueous zinc-ion batteries based on a 2D layered Bi_2Te_3 cathode. *Chemical Engineering Journal*. 2022;450(part 2):138132. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138132.
16. Ko JK, Jo JH, Kim HJ, Park JS, Yashiro H, Voronina N, et al. Bismuth telluride anode boosting highly reversible electrochemical activity for potassium storage. *Energy Storage Materials*. 2021;43:411–421. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.09.028.
17. Bakavets A, Aniskevich Y, Yakimenko O, Jo JH, Vernickaite E, Tsyntsaru N, et al. Pulse electrodeposited bismuth-tellurium superlattices with controllable bismuth content. *Journal of Power Sources*. 2020;450:227605. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.227605.
18. Bakavets A, Aniskevich Y, Ragoisha G, Tsyntsaru N, Cesiulis H, Streltsov E. The optimized electrochemical deposition of bismuth – bismuth telluride layered crystal structures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021;1140:012016. DOI: 10.1088/1757-899X/1140/1/012016.
19. Bakavets A, Aniskevich Y, Ragoisha G, Mazanik A, Tsyntsaru N, Cesiulis H, et al. Electrochemistry of bismuth interlayers in $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ superlattice. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2021;25(12):2807–2819. DOI: 10.1007/s10008-021-05068-9.
20. Bakavets AS, Aniskevich YM, Ragoisha GA, Tsyntsaru N, Cesiulis H, Streltsov EA. Electrochemistry of $(Bi_2)_m(Bi_2Te_3)_n$ materials with superlattice structure. *Sviridovskie chteniya*. 2021;17:33–46. Russian.
21. Zhao XB, Ji XH, Zhang YH, Zhu TJ, Tu JP, Zhang XB. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters*. 2005;86(6):062111. DOI: 10.1063/1.1863440.
22. Petříček V, Dušek M, Palatinus L. Crystallographic computing system *JANA2006*: general features. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2014;229(5):345–352. DOI: 10.1515/zkri-2014-1737.

23. Chulkin PV, Aniskevich YM, Streltsov EA, Ragoisha GA. Underpotential shift in electrodeposition of metal adlayer on tellurium and the free energy of metal telluride formation. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015;19(9):2511–2516. DOI: 10.1007/s10008-015-2831-x.

24. Ragoisha GA, Aniskevich YM, Bakavets AS, Streltsov EA. Electrochemistry of metal adlayers on metal chalcogenides. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020;24(11–12):2585–2594. DOI: 10.1007/s10008-020-04681-4.

25. Bakavets AS, Aniskevich YM, Ragoisha GA, Streltsov EA. Underpotential deposition of lead onto Bi₂Te₃/Te heterostructures. *Electrochemistry Communications*. 2018;94:23–26. DOI: 10.1016/j.elecom.2018.07.018.

26. Chen Z, Yang Q, Mo F, Li N, Liang G, Li X, et al. Aqueous zinc – tellurium batteries with ultraflat discharge plateau and high volumetric capacity. *Advanced Materials*. 2020;32(42):2001469. DOI: 10.1002/adma.202001469.

Получена 04.11.2022 / принята 22.12.2022.

Received 04.11.2022 / accepted 22.12.2022.

**H⁺-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЗНАЧЕНИЙ pH НИЖЕ НУЛЯ**А. В. СЕМЁНОВ¹⁾, В. В. ЕГОРОВ^{1), 2)}¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь²⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Рассмотрена теория функционирования H⁺-селективных электродов на основе нейтральных переносчиков аминного характера в кислой области, а также ключевые пути смещения верхнего предела обнаружения электрода в кислую область, такие как варьирование природы заместителей у атома азота в целях направленного уменьшения основности, рациональный выбор пластификатора и использование устойчивого в кислой среде ионообменника – тетраакис(3,5-бис(трифторметил)фенил)бората калия. Изучено функционирование электрода на основе оригинального ионофора N-фенил-N-[(3,4,5-трис-додецилоксифенил)метил]этанамин для определения значений pH ниже нуля. Представлена методика определения pH верхнего предела обнаружения для электродов на основе низкоосновных ионофоров, заключающаяся в применении равнопереносящих растворов смешанного электролита, что дает возможность элиминировать вклад диффузионного потенциала. Предложено использование в качестве электрода сравнения серебряной проволоки, покрытой электроосажденным хлоридом серебра, что позволяет повысить чувствительность измерений в растворах соляной кислоты. Показана возможность применения разработанного H⁺-селективного электрода для определения pH в солянокислых растворах вплоть до значения –1,5, соответствующего 4 моль/л раствору.

Ключевые слова: ионоселективный электрод; определение pH; сильноокислый раствор; ионофор; диффузионный потенциал.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (№ 2.1.01.02/2). Авторы выражают благодарность Е. Б. Окаеву за синтез веществ, использованных при выполнении экспериментальной части работы.

Образец цитирования:

Семёнов АВ, Егоров ВВ. H⁺-селективный электрод для определения значений pH ниже нуля. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:37–49. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-37-49>

For citation:

Siamionau AV, Egorov VV. H⁺-selective electrode for the determination of subzero pH values. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:37–49. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-37-49>

Авторы:

Андрей Владиславович Семёнов – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования¹⁾, профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾.

Authors:

Andrei V. Siamionau, junior researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation. ands831@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-6478-0435>

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation^a and professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b.

egorvv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

H⁺-SELECTIVE ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF SUBZERO pH VALUES

A. V. SIAMIONAU^a, V. V. EGOROV^{a, b}

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradszkaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. V. Siamionau (ands831@gmail.com)

The theory of functioning in acidic region of H⁺-selective electrodes based on amine-type neutral carriers, as well as general ways to shift the upper detection limit to acidic region, such as varying the nature of nitrogen atom substituents to target lower basicity, optimal plasticiser choice and the usage of the ion exchanger that is stable in acidic solutions, namely, potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate are considered. The electrode based on original ionophore that is N-phenyl-N-[(3,4,5-tris-dodecyloxyphenyl)methyl]ethanamine functioning to determine subzero pH values was studied. A method to determine pH of the upper detection limit for electrodes based on ionophores with low basicity is suggested. The method is based on usage of equally transferring solutions of mixed electrolyte that eliminates diffusion potential. The usage of silver wire covered with electrodeposited silver chloride as a reference electrode that increases the measurements sensitivity in hydrochloric acid solutions is considered. It was shown that the H⁺-selective electrode elaborated is suitable for pH determination in hydrochloric acid solutions down to –1.5 that corresponds to 4 mol/L solution.

Keywords: ion-selective electrode; pH determination; strongly acidic solution; ionophore; diffusion potential.

Acknowledgements. This work was supported by the governmental programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (project No. 2.1.01.02/2). The authors thank Ya. B. Akayeu for the synthesis of substances used for the experimental part of the present work.

Введение

Стеклянный электрод является исторически первым и наиболее распространенным электродом для определения pH. Он обладает высокой селективностью, шириной диапазона функционирования и стабильностью наклона электродной функции. Однако ряд его недостатков, таких как хрупкость, невозможность использования в кислых фторидсодержащих растворах и высокое электрическое сопротивление стекла, препятствующее миниатюризации и ограничивающее возможность биомедицинских применений, стимулировал разработку альтернативных pH-чувствительных сенсоров. Наиболее распространенным типом таких сенсоров являются электроды на основе H⁺-селективных ионофоров с пластифицированными полимерными мембранами [1–10]. Несмотря на достаточное разнообразие классов веществ, используемых в качестве ионофоров, наибольшее распространение получили соединения аминного характера, образующие прочные комплексы с ионами водорода и практически неспособные к созданию комплексов с другими катионами, что обеспечивает высокую селективность соответствующих H⁺-селективных электродов. В целом диапазон функционирования таких электродов более узкий, чем диапазон функционирования стеклянного электрода, и в значительной степени зависит от состава раствора. Однако этот недостаток компенсируется возможностью регулирования диапазона функционирования путем варьирования состава мембраны. Одной из актуальных задач в этом плане является создание сенсоров, способных определять pH в сильнокислой области [11–15]. Для определения pH в кислой области коммерчески доступны электроды на основе 4-нонадецилпиридина (H⁺-ионофора II), которые в отсутствие липофильных катионов и анионов в исследуемом растворе характеризуются диапазоном функционирования в области pH от 1 до 9 [16]. В литературе также описаны электроды на основе оксида свинца(IV) [17] (рабочий диапазон функционирования 1,5–7,5 ед. pH), флуоресцентный сенсор с диапазоном функционирования 1,4–3,6 [15], твердоконтактные электроды на основе азакраун-эфира (Кryptofix 22 DD (*Sigma-Aldrich*, США); линейный диапазон 0,1–1,0) [13], дибензилпиренамина [11] (диапазон 0,5–10,2) и H⁺-селективный электрод с поливинилхлоридной (ПВХ) мембраной, пластифицированной диоктилфталатом и содержащей тетраакис(4-хлорфенил)борат калия (КТХФБ) в качестве ионообменника и гексабутилтриамидофосфат в качестве ионофора с диапазоном функционирования 0–6 [14]. В настоящее время в литературе описан только один сенсор, способный определять значения pH ниже нуля [18], с диапазоном функционирования 0,3–5,2, поэтому разработка электродов для определения pH в сильнокислых средах представляет существенный теоретический и практический интерес.

Материалы и методы исследования

Реактивы. Все исследования проводили с ПВХ-мембранами, пластифицированными *орто*-нитрофенилоктиловым эфиром (*о*-НФОЭ). В качестве ионофора H^+ -селективных электродов использовали *N*-бензил-*N*-[(3,4,5-*трис*-додецилоксифенил)метил]этанамин (H^+ -С-1) и *N*-фенил-*N*-[(3,4,5-*трис*-додецилоксифенил)метил]этанамин (H^+ -С-2), синтезированные и очищенные на кафедре аналитической химии БГУ, в качестве ионообменников применяли КТХФБ и тетракис(3,5-бис(трифторметил)фенил)борат калия (КТФФБ) ($\geq 99,0\%$; *Fluka*, США). Содержание основного вещества в образце ионофора, определенное методом потенциометрического титрования растворов амина в тетрагидрофуране (ТГФ) раствором хлорной кислоты в смеси ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, составляло не менее 99%. В качестве растворителя использовали свежеперегранный ТГФ марки «ч. д. а.» (НП ООО «Реахим», Беларусь).

Для приготовления водных растворов с регулируемыми значениями pH и различными составами солевого фона использовали неорганические соли (хлориды, бромиды, нитраты, перхлораты щелочных металлов, сульфат натрия), соляную, бромную, азотную, хлорную, борную, уксусную и *орто*-фосфорную кислоты (все неорганические соли и кислоты имели квалификацию не ниже «ч. д. а.»), а также стандартные буферные растворы 2-го класса точности и фиксаналы соляной кислоты и гидроксидов натрия и калия (НТПК «Анализ Х», Беларусь).

Изготовление ионоселективных электродов. Мембраны, приготовленные по обычной методике [19] и содержащие 33 мас. % ПВХ в качестве связующего, электроактивные вещества (ионофор, ионообменник (в количестве $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{3}$ от химического количества ионофора)), а также пластификатор *о*-НФОЭ (до 100%), приклеивали к торцу полиметилметакрилатного корпуса клеевой композицией (раствор ПВХ в ТГФ в соотношении 1 : 10).

Непосредственно перед измерениями заполняли корпус электрода внутренним раствором сравнения – натрий-фосфатным буфером с pH 6,86 на фоне 0,1 моль/л раствора NaCl.

Приготовление растворов. Для проведения измерений в сильнокислой области в целях элиминирования диффузионного потенциала готовили серии равнопереносящих растворов смешанного электролита, состоящего из кислоты и ее натриевой соли при молярном соотношении кислоты и соли, равном 1 : 11,2; 1 : 10,0; 1 : 14,2 и 1 : 17,3 для хлорида, бромида, нитрата и перхлората соответственно. Максимальная концентрация соли составила 4 моль/л для NaCl, 5 моль/л для NaBr, 5 моль/л для $NaNO_3$, 2,26 моль/л для $NaClO_4$. Также были приготовлены равнопереносящие смеси соляной кислоты и хлорида лития в соотношении 1 : 7,62 (максимальная концентрация LiCl составила 7,62 моль/л) и серия растворов соляной кислоты и хлорида калия.

Выполнение потенциометрических измерений. Значения потенциала регистрировали с помощью восьмиканального pH-метра – иономера «Экотест-120» (ООО НПП «Эжоникс», Россия). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Беларусь), заполненный 3,5 моль/л раствором KCl. При проведении измерений в растворах перхлората, во избежание образования осадка $KClO_4$ в капилляре электрода сравнения, электрод заполняли равнопереносящей смесью, содержащей 0,341 моль/л раствора NaCl и 0,318 моль/л раствора Na_2SO_4 . Определение точных значений pH растворов выполняли с помощью стеклянного H^+ -селективного электрода ЭСЛ-43-01 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»), предварительно откалиброванного по тетраоксалатному (pH 1,65), фосфатному (pH 6,86) и боратному (pH 9,18) буферным растворам и 0,1 моль/л раствору соляной кислоты.

Коэффициенты активности ионов водорода и хлорид-анионов взяли из работы [20]. При расчете коэффициентов активности для концентраций, не приведенных в литературе, строили полиномиальную зависимость коэффициентов активности ионов от концентрации и находили необходимые значения методом интерполяции. Все измерения проводили при постоянном перемешивании и температуре (293 ± 2) К.

Теоретические основы

Согласно уравнению Нернста потенциал H^+ -селективного электрода является линейной функцией pH при условии, что концентрация ионов водорода в фазе мембраны остается постоянной:

$$E = E^0 + \theta \lg \frac{\alpha(H^+)}{[H^+]}, \quad (1)$$

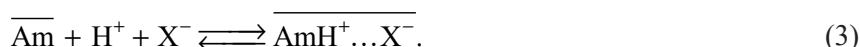
где E – значение измеряемой электродвижущей силы (ЭДС); E^0 – стандартный потенциал; θ – коэффициент наклона прямой $E - \alpha(H^+)$, теоретическое значение которого составляет 59,1 мВ при 25 °С; $\alpha(H^+)$ и $[H^+]$ – активность и концентрация ионов водорода (здесь и далее горизонтальной чертой сверху обозначена принадлежность соответствующей величины к фазе мембраны).

Ионы водорода участвуют в протолитическом равновесии между протонированной и молекулярной формами амина. Отсюда следует, что постоянство концентрации ионов водорода в фазе мембраны соблюдается при условии, что отношение концентраций протонированной и молекулярной форм амина в мембранной фазе является постоянным:

$$\overline{[H^+]} = K_a \frac{\overline{[AmH^+]}}{\overline{[Am]}}, \quad (2)$$

где K_a – константа диссоциации протонированной формы амина.

Согласно теории функционирования H^+ -селективных электродов на основе нейтральных переносчиков аминного характера [21–23] главной причиной отклонения электродной функции от теоретической нернстовской зависимости в кислых средах является смещение протолитического равновесия в мембранной фазе, обусловленное экстракцией кислоты из водного раствора молекулярной формой амина в соответствии с уравнением



В результате концентрация молекулярной формы амина в мембране уменьшается и появляется ионный ассоциат $\overline{AmH^+ \dots X^-}$, способный частично диссоциировать на ионы, что приводит к возрастанию концентрации протонированной формы амина. В конечном итоге согласно уравнениям (2) и (3) содержание ионов водорода в мембране увеличивается как за счет возрастания концентрации протонированной формы $\overline{AmH^+}$, так и за счет уменьшения концентрации молекулярной формы \overline{Am} . Протеканию экстракционного процесса, описываемого уравнением (3), способствует увеличение кислотности водного раствора, а также рост концентрации и липофильности аниона X^- . Если экстракция происходит достаточно интенсивно, то совокупное действие этих двух факторов приводит к тому, что концентрация ионов водорода в мембране начинает изменяться быстрее, чем в водном растворе. При этом зависимость потенциала от pH проходит через максимум и функция меняет знак. Положение максимума на кривой $E - pH$ соответствует верхнему пределу обнаружения H^+ -селективного электрода ($pH_{ВПО}$) и описывается уравнением (4) [22]:

$$pH_{ВПО} = pK_a + \lg \left(a_X K_{H,X} k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-}) \sqrt{1 + \frac{k_{as}(\overline{AmH^+ \dots R^-}) \overline{C_{Am}^{tot}}}{k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-}) \overline{C_R^{tot}}}} \right), \quad (4)$$

где $\overline{C_{Am}^{tot}}$, $\overline{C_R^{tot}}$ – общие концентрации амина и ионообменника в мембране соответственно; $k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-})$ и $k_{as}(\overline{AmH^+ \dots R^-})$ – константы ионной ассоциации соответствующих ионных ассоциатов; $K_{H,X}$ – гипотетическая константа экстракции кислоты в отсутствие амина и при условии полной диссоциации кислоты в мембране, описываемая уравнением

$$K_{H,X} = \frac{\overline{C_H C_X}}{a_H a_X} = f(\Delta G_{solv}^0, \Delta G_{hydr}^0). \quad (5)$$

Уравнение (4) может быть записано в следующем, более удобном для анализа, виде:

$$pH_{ВПО} = pK_a + \lg K_{H,X} + \lg \left[a_X \sqrt{k_{as}^2(\overline{AmH^+ \dots X^-}) + k_{as}(\overline{AmH^+ \dots X^-}) \cdot k_{as}(\overline{AmH^+ \dots R^-}) \frac{\overline{C_{Am}^{tot}}}{\overline{C_R^{tot}}}} \right]. \quad (6)$$

Как следует из уравнения (6), влияние состава мембраны на предел обнаружения H^+ -селективных электродов в кислой области определяется следующими факторами: значениями pK_a , $K_{H,X}$ и константами ассоциации протонированной формы амина с анионами ионообменника R^- и фонового электролита X^- , а также отношением концентраций амина и ионообменника в мембране. Очевидно, что уменьшение всех перечисленных величин способствует смещению предела обнаружения в область низких значений pH. При этом возможности манипулирования последним фактором весьма ограничены, поскольку при соотношении $\frac{\overline{C_{Am}^{tot}}}{\overline{C_R^{tot}}} < 1$ катастрофически снижается селективность электрода. Все остальные факторы так или иначе зависят от природы пластификатора, выбор которого играет очень существенную роль.

Рассмотрим этот вопрос подробнее. Влияние природы пластификатора на величину pK_a определяется разностью энергий сольватации продуктов диссоциации (иона водорода и молекулярной формы амина) и исходного соединения (протонированной формы амина):

$$\Delta pK_a = \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}^+) + \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Am}) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) \right]}{2,303RT}.$$

Влияние природы растворителя на величину константы экстракции недиссоциированной кислоты напрямую зависит от энергий сольватации иона водорода и соответствующего аниона:

$$\Delta \lg K_{\text{H,X}} = - \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{H}^+) + \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{X}^-) \right]}{2,303RT}.$$

При этом энергия сольватации ионов водорода в рассмотренных процессах взаимно компенсируется и суммарный эффект изменения pK_a и $\lg K_{\text{H,X}}$ описывается уравнением

$$\Delta pK_a + \Delta \lg K_{\text{H,X}} = \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{Am}) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{X}^-) \right]}{2,303RT}.$$

Очевидно, что суммарная энергия сольватации ионных форм AmH^+ и X^- должна превышать по модулю энергию сольватации молекулярной формы Am . Поскольку же энергии сольватации имеют отрицательные значения, то увеличение сольватирующей способности растворителя должно сопровождаться увеличением суммы pK_a и $\lg K_{\text{H,X}}$. Поэтому при использовании растворителей с низкой сольватирующей способностью суммарное изменение pK_a и $\lg K_{\text{H,X}}$ должно способствовать расширению диапазона функционирования H^+ -селективных электродов в область низких значений pH.

Что касается влияния природы растворителя на величины констант ассоциации, то оно определяется разностью энергий сольватации ионного ассоциата и исходных ионов, а также изменением энергии электростатического притяжения, которая является функцией диэлектрической проницаемости растворителя ϵ и параметра ближайшего подхода между ионами α :

$$\Delta \lg k_{\text{as}}(\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-) = - \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+ \dots \text{X}^-) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{X}^-) \right]}{2,303RT} + f(\epsilon, \alpha_{\text{AmH}^+, \text{X}^-}),$$

$$\Delta \lg k_{\text{as}}(\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-) = - \frac{\left[\Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+ \dots \text{R}^-) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{AmH}^+) - \Delta G_{\text{solv}}^0(\text{R}^-) \right]}{2,303RT} + f(\epsilon, \alpha_{\text{AmH}^+, \text{R}^-}).$$

Поскольку энергии сольватации катиона и аниона и образованного ими ионного ассоциата в значительной степени компенсируются, константы ассоциации в гораздо большей степени зависят от диэлектрической проницаемости среды, чем от сольватирующей способности растворителя. Увеличение диэлектрической проницаемости, согласно теории Фуосса [24; 25], ведет к экспоненциальному снижению констант ионной ассоциации.

Таким образом, расширению диапазона функционирования H^+ -селективных электродов в кислую область должно содействовать использование пластификаторов, сочетающих низкую сольватирующую способность с высокой диэлектрической проницаемостью. Из коммерчески доступных веществ, обладающих сформулированными свойствами, наибольшее распространение получил *o*-НФОЭ.

Что касается ионообменника, то одним из критериев при его выборе, согласно уравнению (6), является низкая способность к ионной ассоциации. Такими свойствами обладают объемные, стерически затрудненные ионы, неспособные к специфическим взаимодействиям с ионами противоположного знака заряда. Из коммерчески доступных веществ этим требованиям удовлетворяют производные тетрафенилбората. Известно, в частности, что использование КТХФБ вместо трис(октилокси)бензолсульфокислоты в качестве ионообменника позволяет существенно расширить pH-диапазон функционирования электродов на основе ионофоров аминного характера как в кислой области, так и в щелочной [16; 21; 23]. Другим важнейшим критерием является химическая стабильность в кислых средах, обуславливающая время жизни электрода. В этом отношении для разработки H^+ -селективных электродов, способных функционировать в области низких значений pH, наиболее предпочтительным является КТФФБ, проявляющий по сравнению с КТХФБ и тем более по сравнению с тетрафенилборатом значительно большую химическую устойчивость к кислотам [26; 27].

Однако наиболее эффективным путем управления верхним пределом функционирования рассматриваемых H^+ -селективных электродов является выбор природы амина, позволяющего изменять значения pK_a в широких пределах [28]. При этом важно, чтобы используемые амины были неспособны к специфическим взаимодействиям с анионами X^- , например по механизму образования водородных связей, что приводило бы к увеличению констант ионной ассоциации. Из веществ сравнительно простого строения этим требованиям в наибольшей степени отвечают третичные амины, содержащие алкильные, фенильные и (или) бензильные заместители в различных сочетаниях у атома азота, основность которых может дополнительно регулироваться путем введения электроотрицательных или электроположительных групп в бензольное ядро.

Ранее в работе [29] было показано, что H^+ -селективный электрод с ПВХ-мембраной, пластифицированной *o*-НФОЭ и содержащей *N*-бензил-*N*-[(3,4,5-*трис*-додецилоксифенил)метил]этанамин в качестве ионофора, сохраняет работоспособность на фоне 0,1 моль/л хлорид-иона вплоть до pH 1,9, что на 2,3 ед. pH ниже, чем работоспособность наиболее распространенного и коммерчески доступного электрода на основе *трис*-додециламина. Цель настоящей работы – уменьшить основность используемого ионофора за счет замены бензильного заместителя фенильным, что согласно известным закономерностям теории влияния заместителей на основность третичных аминов [28; 30] должно было привести к изменению значения pK_a и, соответственно, $pH_{ВПО}$ примерно на 4,5 ед.

Результаты и их обсуждение

Зависимость потенциала электрода от природы ионофора и состава раствора. На рис. 1 представлены зависимости потенциала H^+ -селективных электродов на основе исследованных ионофоров (ионообменником является КТХФБ) от логарифма произведения активностей протона и фонового аниона в равнопереносящих растворах смешанных электролитов NaX – HX при различных абсолютных концентрациях, но при фиксированном соотношении концентраций протона и фонового аниона. Видно, что для электрода на основе ионофора H^+ -С-2 положение максимума, характеризующее верхний предел функционирования электрода в равнопереносящих смесях, сильно зависит от гидрофильности аниона, закономерно смещаясь от перхлората к бромиду в сторону более высоких концентраций. При этом, как и ожидалось, очень сильное влияние на значение верхнего предела функционирования оказывает природа ионофора: даже в присутствии перхлората (наиболее гидрофобного из исследуемых анионов) электрод на основе ионофора H^+ -С-2 сохраняет работоспособность в области более высоких концентраций по сравнению с работоспособностью электрода на основе ионофора H^+ -С-1 в присутствии гораздо более гидрофильного хлорида.

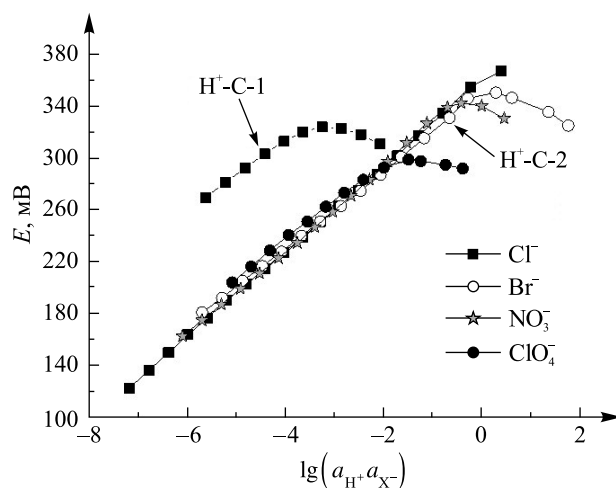


Рис. 1. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе ионофоров H^+ -С-1 (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (3,5 моль/л KCl)) и H^+ -С-2 (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (NaCl – Na₂SO₄)) от состава раствора. Ионообменник – КТХФБ

Fig. 1. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on ionophores H^+ -S-1 (reference electrode – silver chloride (3.5 mol/L KCl)) and H^+ -S-2 (reference electrode – silver chloride (NaCl – Na₂SO₄)) over solution composition. The ion exchanger is potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate

С практической точки зрения наибольший интерес представляет определение рН верхнего предела обнаружения электродов ($pH_{ВПО}$) на фоне наиболее распространенных ионов, прежде всего хлорида. Однако хлорид-ион является очень гидрофильным и в равнопереносящей смеси $HCl - NaCl$ $pH_{ВПО}$ для H^+ -селективных электродов на основе ионофора H^+ -С-2, в отличие от более основного ионофора H^+ -С-1, не достигается даже в растворе максимально возможной концентрации.

Исследование работоспособности H^+ -селективных электродов в сильноокислой среде. На рис. 2 представлена зависимость потенциала электрода на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и ионообменника КТФФБ от логарифма произведения активностей ионов перхлората и водорода в равнопереносящем растворе, содержащем $NaClO_4$ и $HClO_4$. В качестве электролита внутреннего раствора электрода сравнения использовали равнопереносящую смесь $NaCl - Na_2SO_4$.

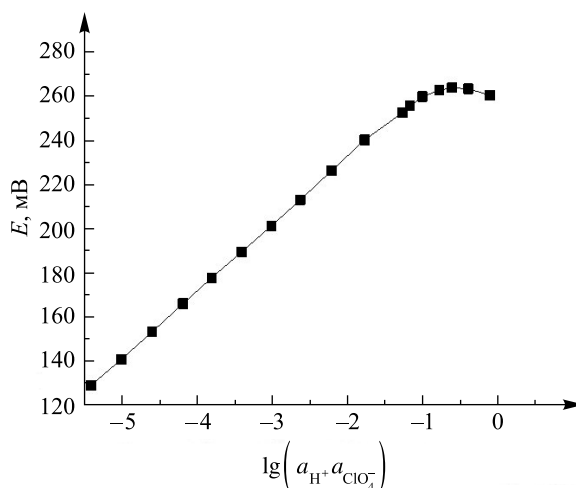


Рис. 2. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и ионообменника КТФФБ от логарифма произведения активностей ионов перхлората и водорода в равнопереносящей смеси

Fig. 2. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on ionophore H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition over logarithm of perchlorate and hydrogen ions activities multiple in equally transferring mixture

Из рис. 2 видно, что положение максимума на кривой соответствует значению логарифма произведения активностей ионов водорода и перхлората, равному $-0,9$, в то время как при использовании КТХФБ в качестве ионообменника (см. рис. 1) максимальное значение потенциала достигается при значительно меньшей концентрации равнопереносящего раствора (логарифм произведения активностей равен примерно $-1,5$). Наблюдаемое различие может быть связано с недостаточной устойчивостью КТХФБ в кислой среде [26]. Поэтому для дальнейших исследований в сильноокислой области в качестве ионообменника применяли КТФФБ, отличающийся большей устойчивостью в кислых средах [27].

Для проведения аналогичного эксперимента в растворах хлорида использовали равнопереносящую смесь $LiCl - HCl$. Благодаря лучшей растворимости хлорида лития по сравнению с растворимостью хлорида натрия удалось охватить область значительно более высоких концентраций. Составы использованных растворов приведены в таблице. На рис. 3 представлен график соответствующей зависимости.

Из рис. 3 видно, что положение максимума на кривой, определенное как точка пересечения линейно-экстраполированных участков правой и левой ветвей, соответствует значению логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида, равному $0,9$, что свидетельствует о возможности использования электрода в отрицательной области значений рН.

Для определения возможностей применения электрода непосредственно в растворах соляной кислоты выполняли два эксперимента.

В первом случае измеряли ЭДС в растворе соляной кислоты с хлоридсеребряным электродом сравнения, заполненным $3,5$ моль/л раствором KCl . На рис. 4 приведены значения ЭДС, экспериментально измеренные и скорректированные с учетом диффузионного потенциала, рассчитанного по формуле Гендерсона [31].

Составы смешанных растворов, использованных для изучения зависимости потенциала электрода от концентрации равнопереносящего электролита LiCl – HCl

Compositions of mixed solutions, used to study the dependence of the electrode potential on the concentration of the equally transferring electrolyte LiCl – HCl

$C(\text{LiCl})$	$C(\text{HCl})$	$\lg(a_{\text{Li}^+}a_{\text{Cl}^-})$
7,62	1,0	-2,70
5,08	$6,67 \cdot 10^{-1}$	-1,58
3,81	$5,0 \cdot 10^{-1}$	-0,88
2,38	$3,13 \cdot 10^{-1}$	0
1,49	$1,95 \cdot 10^{-1}$	0,62
0,930	$1,22 \cdot 10^{-1}$	1,11
0,581	$7,63 \cdot 10^{-2}$	1,54
0,363	$4,77 \cdot 10^{-2}$	1,95
0,227	$2,98 \cdot 10^{-2}$	2,36
0,142	$1,86 \cdot 10^{-2}$	2,76
$8,87 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	3,20
$5,54 \cdot 10^{-2}$	$7,28 \cdot 10^{-3}$	3,56
$3,47 \cdot 10^{-2}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$	3,93

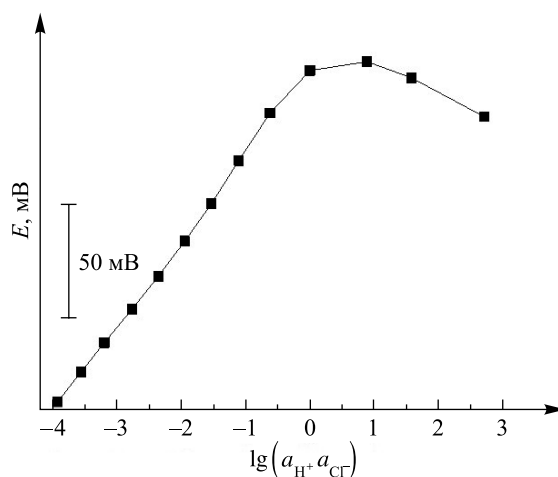


Рис. 3. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и КТФФБ от логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида в равнопереносящей смеси, содержащей соляную кислоту и хлорид лития
 Fig. 3. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on ionophore H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition over logarithm of chloride and hydrogen ions activities multiple in equally transferring mixture, containing hydrochloric acid and lithium chloride

Видно, что максимум на кривой зависимости экспериментальных значений ЭДС от концентрации соляной кислоты (см. рис. 4, кривая 1) соответствует значению логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида, равному примерно 0,5, что существенно меньше значения логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида в равнопереносящей смеси соляной кислоты и хлорида лития. Отмеченное несоответствие может быть объяснено возникновением диффузионного потенциала на границе электрода сравнения и исследуемого раствора. В концентрированных растворах соляной кислоты величина диффузионного потенциала достигает нескольких десятков милливольт [31] и вносит отрицательный вклад в экспериментально измеряемое значение ЭДС. Поэтому в случае с кон-

центрированными растворами соляной кислоты уменьшение наклона зависимости ЭДС от логарифма произведения активностей начинается раньше, чем в случае с равнопереносящей смесью (см. рис. 3), и значение максимума смещено в сторону меньших концентраций. Учет диффузионного потенциала по формуле Гендерсона позволяет получить скорректированные значения ЭДС (см. рис. 4, кривая 2), положение максимума на кривой которой согласуется с полученным максимумом для равнопереносящей смеси. Однако подобная корректировка не может быть осуществлена при исследовании раствора неизвестного состава. Поэтому представляет интерес осуществление эксперимента в таких условиях, когда диффузионный потенциал элиминирован. Для этого использовали гальваническую цепь без переноса с двумя индикаторными электродами – с исследуемым H^+ -селективным электродом и с электродом второго рода, представляющим собой серебряную проволоку, покрытую электроосажденным осадком $AgCl$. На рис. 5 представлены зависимости экспериментально определяемой ЭДС от активности хлорид-иона в растворах хлорида калия и соляной кислоты для ячейки, составленной из исследуемого электрода ($Ag/AgCl$) и хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 моль/л раствором KCl .

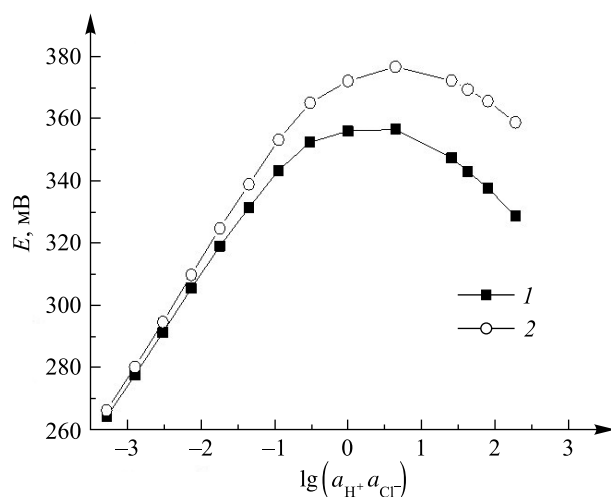


Рис. 4. Зависимость потенциала H^+ -селективных электродов на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и КТФФБ в растворах соляной кислоты от логарифма произведения активностей ионов водорода и хлорида (электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод (3,5 моль/л KCl)): 1 – экспериментальные значения ЭДС; 2 – скорректированные значения ЭДС с учетом диффузионного потенциала

Fig. 4. The potential dependence of H^+ -selective electrodes based on H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition over logarithm of chloride and hydrogen ions activities multiple in hydrochloric acid solutions (reference electrode – silver chloride (3,5 mol/L KCl)): 1 – experimental electromotive force values; 2 – adjusted electromotive force values taking into account the diffusion potential

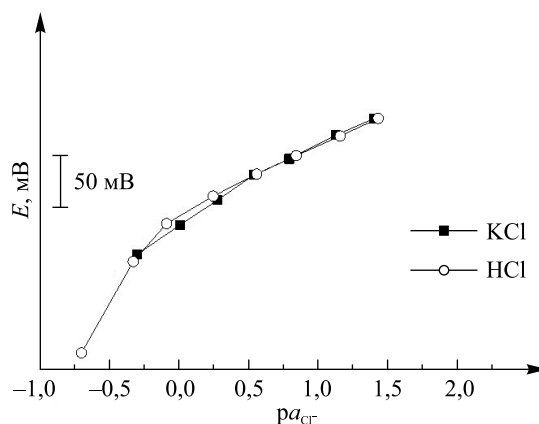


Рис. 5. Электродная функция для проволоки $Ag/AgCl$ в растворах KCl и HCl

Fig. 5. The electrode function for $Ag/AgCl$ wire in KCl and HCl solutions

Из рис. 5 видно, что электродные функции исследуемого электрода в области умеренных концентраций хлорида калия и соляной кислоты практически совпадают и имеют наклон, близкий к теоретическому. В то же время при значениях $ra_{Cl} < 0,5$ наблюдается увеличение наклона электродной функции, что может быть обусловлено, во-первых, влиянием образования хлоридных комплексов серебра на отклик электрода, а во-вторых, сильным изменением диффузионного потенциала в концентрированных растворах соляной кислоты. В любом случае наличие выраженной электродной функции исследуемого электрода в концентрированных растворах хлорид-иона с нернстовским или даже супернернстовским наклоном открывает возможность существенного увеличения чувствительности измерений при использовании его в качестве электрода сравнения. При этом влияние диффузионного потенциала на экспериментально измеряемые значения ЭДС полностью исключается.

На рис. 6 сопоставлены зависимости экспериментально определяемых значений ЭДС от концентрации соляной кислоты для гальванических ячеек с переносом и без переноса.

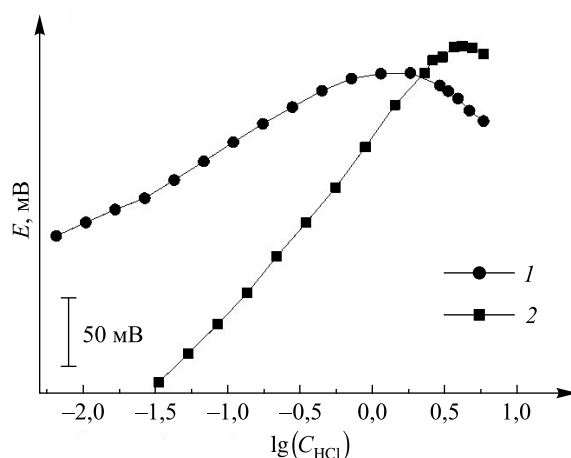


Рис. 6. Экспериментальные значения ЭДС для ячеек, состоящих из исследуемого электрода на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и КТФФБ и обычного хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 моль/л раствором КСl, в растворах соляной кислоты (1); из исследуемого электрода на основе композиции ионофора H^+ -С-2 и КТФФБ и проволоки Ag/AgCl в растворах соляной кислоты (2)

Fig. 6. The experimental electromotive force values for cells, containing the electrode studied based on H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition and ordinary silver chloride reference electrode filled with 3.5 mol/L KCl solution in hydrochloric acid solutions (1); the electrode studied based on H^+ -S-2 and potassium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate composition and Ag/AgCl wire in hydrochloric acid (2)

Как видно из рис. 6, замена традиционного электрода сравнения серебряной проволокой, покрытой электроосажденным слоем хлорида серебра, позволяет значительно увеличить наклон экспериментально получаемой зависимости ЭДС от логарифма концентрации кислоты, т. е. повысить чувствительность измерений, а также сместить верхний предел обнаружения в сторону больших концентраций соляной кислоты. В случае использования обычного хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного 3,5 моль/л раствором КСl, верхний предел обнаружения соответствует примерно 2 моль/л раствору соляной кислоты ($pH \approx -0,6$), в случае применения проволоки Ag/AgCl – 4 моль/л HCl ($pH \approx -1,5$) [20].

Заключение

Разработан электрод на основе оригинального ионофора N-фенил-N-[(3,4,5-трис-додecilоксифенил)метил]этанамин, сохраняющий работоспособность в сильноокислых средах. Предложена оригинальная методика оценки верхнего предела функционирования электрода, основанная на использовании равнопереносящих растворов смешанного электролита, что позволяет элиминировать вклад диффузионного потенциала, искажающего электродную функцию. Установлено, что при выполнении измерений в сильноокислых средах диффузионный потенциал, возникающий на границе исследуемого раствора и электрода сравнения, приводит к уменьшению наклона экспериментально определяемой зависимости ЭДС от pH, снижая верхний предел функционирования исследуемого H^+ -селективного электрода. Показано, что если заменить классический электрод сравнения с солевым мостом на серебряную проволоку,

покрытую электроосажденным слоем хлорида серебра, то это позволяет существенно повысить наклон зависимости ЭДС от концентрации анализируемого раствора. При этом значение $pH_{ВПО}$ в растворах соляной кислоты достигает $-1,5$, что соответствует 4 моль/л раствору соляной кислоты. Это представляет непосредственный практический интерес, в частности, для контроля pH в процессах синтеза композитных материалов в концентрированных (1 моль/л и выше) растворах соляной кислоты [32], в процессах электроосаждения металлов в серноокислых растворах, а также для изучения процессов травления в кислых фторидсодержащих растворах и др.

Библиографические ссылки

1. Schulthess P, Shijo Y, Pham H, Pretsch VE, Ammann D, Simon W. A hydrogen ion-selective liquid-membrane electrode based on tri-*n*-dodecylamine as neutral carrier. *Analytica Chimica Acta*. 1981;131:111–116. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93540-8.
2. Boswell PG, Szűjártó C, Jurisch M, Gladysz JA, Rábai J, Bühlmann P. Fluorophilic ionophores for potentiometric pH determinations with fluorous membranes of exceptional selectivity. *Analytical Chemistry*. 2008;80(6):2084–2090. DOI: 10.1021/ac702161c.
3. Chen X, Mousavi MPS, Bühlmann P. Fluorous-phase ion-selective pH electrodes: electrode body and ionophore optimization for measurements in the physiological pH range. *ACS Omega*. 2020;5(23):13621–13629. DOI: 10.1021/acsomega.0c00582.
4. Chao P, Ammann D, Oesch U, Simon W, Lang F. Extra- and intracellular hydrogen ion-selective microelectrode based on neutral carriers with extended pH response range in acid media. *Pflügers Archiv*. 1988;411(2):216–219. DOI: 10.1007/BF00582318.
5. Cosofret VV, Nahir TM, Lindner E, Buck RP. New neutral-carrier based H^+ selective membrane electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;327(1–2):137–146. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80142-Q.
6. Yuan R, Chai YQ, Yu RQ. Poly(vinyl chloride) matrix membrane pH electrode based on 4,4'-bis[*N,N*-dialkylamino)methyl]azobenzene with a wide linear pH response range. *Analyst*. 1992;117(12):1891–1893. DOI: 10.1039/AN9921701891.
7. Chojnacki J, Biernat JF. Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990;277(1–2):159–164. DOI: 10.1016/0022-0728(90)85098-P.
8. Egorov VV, Sin'kevich YV. pH-ISEs with an expanded measuring range based on calix[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response. *Talanta*. 1999;48(1):23–38. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00207-0.
9. Liu XJ, Peng B, Fang L, Qin Y. Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;125(2):656–663. DOI: 10.1016/j.snb.2007.03.016.
10. Егоров ВВ, Лущик ЯФ, Овсянникова ТА, Куликович ОГ, Остапович ИВ. Пленочные OH^- -селективные электроды на основе каликс[4]аренов. *Журнал аналитической химии*. 1997;52(3):292–296.
11. Han WS, Chung KC, Kim MH, Ko HB, Lee YH, Hong TK. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions. *Analytical Sciences*. 2004;20(10):1419–1422. DOI: 10.2116/analsci.20.1419.
12. Arvand M, Ansari R, Heydari L. The behavior of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014;69(9):875–882. DOI: 10.1134/S1061934814090020.
13. Arvand M, Ghaiuri K. Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0]hex-3-ene as an H^+ -selective ionophore. *Talanta*. 2009;79(3):863–870. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.05.015.
14. Lutov VM, Mikhelson KN. A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;19(1–3):400–403. DOI: 10.1016/0925-4005(93)01010-2.
15. Ma QJ, Li HP, Yang F, Zhang J, Wu XF, Bai Y, et al. A fluorescent sensor for low pH values based on a covalently immobilized rhodamine – naphthalimide conjugate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;166–167:68–74. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.025.
16. *Fluka Catalogue. Selectophore. Ionophores. Membranes. Mini-ISE.* Buchs: Fluka Chemie AG; 1996. p. 62.
17. Lima AC, Jesus AA, Tenan MA, de Souza Silva AF, Oliveira AF. Evaluation of a high sensitivity PbO_2 pH-sensor. *Talanta*. 2005;66(1):225–228. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.11.027.
18. Fouskaki MM, Gimisis T, Chaniotakis NA. Picolinamide residue-based hydrogen-selective ISEs for the potentiometric measurement of subzero pH values. *Electroanalysis*. 2002;14(9):593–598. DOI: 10.1002/1521-4109(200205)14:9<593::AID-ELAN593>3.0.CO;2-8.
19. Никольский БП. Теория стеклянного электрода. *Журнал физической химии*. 1937;10(1–3):495–503.
20. Sella C, Bauer D. Determination of the hydrogen ion and chloride ion activities in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*. 1990;23(2–3):353–364. DOI: 10.1016/0304-386X(90)90016-U.
21. Egorov VV, Lushchik YaF. H^+ -selective electrodes based on neutral carriers: specific features in behaviour and quantitative description of the electrode response. *Talanta*. 1990;37(5):461–469. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80071-M.
22. Егоров ВВ, Лущик ЯФ, Синькевич ЮВ. Ион-селективный электрод по ионам H^+ на основе нейтральных переносчиков аминного характера: простое количественное описание пределов функционирования. *Электрохимия*. 1998;34(12):1476–1484.
23. Bakker E, Xu A, Pretsch E. Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1994;295(3):253–262. DOI: 10.1016/0003-2670(94)80230-0.
24. Гордон Дж. *Органическая химия растворов электролитов*. Белецкая ИП, редактор; Гольдфельд МГ, Соловьянов АА, переводчики. Москва: Мир; 1979. 712 с.
25. Kraus CA. The ion-pair concept, its evolution and some applications. *Journal of Physical Chemistry*. 1956;60(2):129–141. DOI: 10.1021/j150536a001.
26. Nahabedian KV, Kuivila HG. Electrophilic displacement reactions. XII. Substituent effects in the protodeboronation of areneboronic acids. *Journal of the American Chemical Society*. 1961;83(9):2167–2174. DOI: 10.1021/ja01470a030.
27. Nishida H, Takada N, Yoshimura M, Sonoda T, Kobayashi H. Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate. Highly lipophilic stable anionic agent for solvent-extraction of cations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1984;57(9):2600–2604. DOI: 10.1246/bcsj.57.2600.

28. Juranić I. Simple method for the estimation of pK_a of amines. *Croatica Chemica Acta*. 2014;87(4):343–347. DOI: 10.5562/cca2462.
29. Егоров ВВ, Семенов АВ, Окаев ЕБ. H^+ -селективные электроды на основе ионофоров аминного характера: теория функционирования и априорная оценка пределов обнаружения. *Свиридовские чтения*. 2021;17:98–118.
30. Tehan BG, Lloyd EJ, Wong MG, Pitt WR, Gancia E, Manallack DT. Estimation of pK_a using semiempirical molecular orbital methods. Part 2. Application to amines, anilines and various nitrogen containing heterocyclic compounds. *Quantitative Structure-Activity Relationships*. 2002;21(5):473–485. DOI: 10.1002/1521-3838(200211)21:5<473::AID-QSAR473>3.0.CO;2-D.
31. Морф В. *Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт*. Жуков АФ, переводчик. Москва: Мир; 1985. 280 с.
32. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Feng P, Gier TE, Sieger P, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*. 1994;368:317–321. DOI: 10.1038/368317a0.

References

1. Schulthess P, Shijo Y, Pham H, Pretsch VE, Ammann D, Simon W. A hydrogen ion-selective liquid-membrane electrode based on tri-*n*-dodecylamine as neutral carrier. *Analytica Chimica Acta*. 1981;131:111–116. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)93540-8.
2. Boswell PG, Szijjártó C, Jurisch M, Gladysz JA, Rábai J, Bühlmann P. Fluorophilic ionophores for potentiometric pH determinations with fluoruous membranes of exceptional selectivity. *Analytical Chemistry*. 2008;80(6):2084–2090. DOI: 10.1021/ac702161c.
3. Chen X, Mousavi MPS, Bühlmann P. Fluorous-phase ion-selective pH electrodes: electrode body and ionophore optimization for measurements in the physiological pH range. *ACS Omega*. 2020;5(23):13621–13629. DOI: 10.1021/acsomega.0c00582.
4. Chao P, Ammann D, Oesch U, Simon W, Lang F. Extra- and intracellular hydrogen ion-selective microelectrode based on neutral carriers with extended pH response range in acid media. *Pflügers Archiv*. 1988;411(2):216–219. DOI: 10.1007/BF00582318.
5. Cosofret VV, Nahir TM, Lindner E, Buck RP. New neutral-carrier based H^+ selective membrane electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992;327(1–2):137–146. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80142-Q.
6. Yuan R, Chai YQ, Yu RQ. Poly(vinyl chloride) matrix membrane pH electrode based on 4,4'-bis[(*N,N*-dialkylamino)methyl]azobenzene with a wide linear pH response range. *Analyst*. 1992;117(12):1891–1893. DOI: 10.1039/AN9921701891.
7. Chojnacki J, Biernat JF. Application of azoles as neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1990;277(1–2):159–164. DOI: 10.1016/0022-0728(90)85098-P.
8. Егоров ВВ, Син'кевич ЯВ. pH-ИСЕs with an expanded measuring range based on calix[4]arenes: specific features of the behavior and description of the electrode response. *Talanta*. 1999;48(1):23–38. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00207-0.
9. Liu XJ, Peng B, Fang L, Qin Y. Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007;125(2):656–663. DOI: 10.1016/j.snb.2007.03.016.
10. Егоров ВВ, Лущик ЯФ, Овсыянникова ТА, Кулинкович ОГ, Астапович ИВ. OH^- -selective film electrodes based on calix[4]arenes. *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 1997;52(3):292–296. Russian.
11. Han WS, Chung KC, Kim MH, Ko HB, Lee YH, Hong TK. A hydrogen ion-selective poly(aniline) solid contact electrode based on dibenzylpyrenemethylamine ionophore for highly acidic solutions. *Analytical Sciences*. 2004;20(10):1419–1422. DOI: 10.2116/analsci.20.1419.
12. Arvand M, Ansari R, Heydari L. The behavior of polyaniline-coated PVC membrane based on 7,16-didecyl-1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane for pH measurements in highly acidic media. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014;69(9):875–882. DOI: 10.1134/S1061934814090020.
13. Arvand M, Ghaiuri K. Batch and flow measurement of hydrogen ions in highly acidic media using 2-(4-methoxy phenyl) 6-(4-nitrophenyl)-4-phenyl-1,3-diazabicyclo [3.1.0]hex-3-ene as an H^+ -selective ionophore. *Talanta*. 2009;79(3):863–870. DOI: 10.1016/j.talanta.2009.05.015.
14. Lutov VM, Mikhelson KN. A new pH sensor with a PVC membrane: analytical evaluation and mechanistic aspects. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1994;19(1–3):400–403. DOI: 10.1016/0925-4005(93)01010-2.
15. Ma QJ, Li HP, Yang F, Zhang J, Wu XF, Bai Y, et al. A fluorescent sensor for low pH values based on a covalently immobilized rhodamine – naphthalimide conjugate. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012;166–167:68–74. DOI: 10.1016/j.snb.2011.12.025.
16. *Fluka Catalogue. Selectophore. Ionophores. Membranes. Mini-ISE*. Buchs: Fluka Chemie AG; 1996. p. 62.
17. Lima AC, Jesus AA, Tenan MA, de Souza Silva AF, Oliveira AF. Evaluation of a high sensitivity PbO_2 pH-sensor. *Talanta*. 2005;66(1):225–228. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.11.027.
18. Fouskaki MM, Gimisis T, Chaniotakis NA. Picolinamide residue-based hydrogen-selective ISEs for the potentiometric measurement of subzero pH values. *Electroanalysis*. 2002;14(9):593–598. DOI: 10.1002/1521-4109(200205)14:9<593::AID-ELAN593>3.0.CO;2-8.
19. Nikolsky BP. [The theory of glass electrode]. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1937;10(1–3):495–503. Russian.
20. Sella C, Bauer D. Determination of the hydrogen ion and chloride ion activities in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*. 1990;23(2–3):353–364. DOI: 10.1016/0304-386X(90)90016-U.
21. Егоров ВВ, Лущик ЯФ. H^+ -selective electrodes based on neutral carriers: specific features in behaviour and quantitative description of the electrode response. *Talanta*. 1990;37(5):461–469. DOI: 10.1016/0039-9140(90)80071-M.
22. Егоров ВВ, Лущик ЯФ, Син'кевич ЯВ. Electrode based on neutral carriers of the amine character and selective to the H^+ ions: a simple quantitative description of the operation limits. *Elektrokhimiya*. 1998;34(12):1476–1484. Russian.
23. Bakker E, Xu A, Pretsch E. Optimum composition of neutral carrier based pH electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 1994;295(3):253–262. DOI: 10.1016/0003-2670(94)80230-0.
24. Gordon JE. *Organic chemistry of electrolyte solutions*. New York: John Wiley & Sons; 1975. 554 p.
Russian edition: Gordon JE. *Organicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov*. Beletskaya IP, editor; Gol'dfel'd MG, Solov'yarov AA, translators. Moscow: Mir; 1979. 712 p.
25. Kraus CA. The ion-pair concept, its evolution and some applications. *Journal of Physical Chemistry*. 1956;60(2):129–141. DOI: 10.1021/j150536a001.
26. Nahabedian KV, Kuivila HG. Electrophilic displacement reactions. XII. Substituent effects in the protodeboronation of areneboronic acids. *Journal of the American Chemical Society*. 1961;83(9):2167–2174. DOI: 10.1021/ja01470a030.

27. Nishida H, Takada N, Yoshimura M, Sonoda T, Kobayashi H. Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate. Highly lipophilic stable anionic agent for solvent-extraction of cations. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1984;57(9):2600–2604. DOI: 10.1246/bcsj.57.2600.
28. Juranić I. Simple method for the estimation of pK_a of amines. *Croatica Chemica Acta*. 2014;87(4):343–347. DOI: 10.5562/cca2462.
29. Egorov VV, Siamionau AV, Akayeu YaB. H^+ -selective electrodes based on ionophores of amine type: the functioning theory and a priori detection of estimation limits. *Sviridovskie chteniya*. 2021;17:98–118. Russian.
30. Tehan BG, Lloyd EJ, Wong MG, Pitt WR, Gancia E, Manallack DT. Estimation of pK_a using semiempirical molecular orbital methods. Part 2. Application to amines, anilines and various nitrogen containing heterocyclic compounds. *Quantitative Structure-Activity Relationships*. 2002;21(5):473–485. DOI: 10.1002/1521-3838(200211)21:5<473::AID-QSAR473>3.0.CO;2-D.
31. Morf WE. *The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport*. Budapest: Elsevier; 1981. 433 p.
Russian edition: Morf V. *Printsipy raboty ionoselektivnykh elektrodov i membrannyi transport*. Zhukov AF, translator. Moscow: Mir; 1985. 280 p.
32. Huo Q, Margolese DI, Ciesla U, Feng P, Gier TE, Sieger P, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*. 1994;368:317–321. DOI: 10.1038/368317a0.

Получена 14.08.2022 / исправлена 25.08.2022 / принята 22.12.2022.
Received 14.08.2022 / revised 25.08.2022 / accepted 22.12.2022.

УДК 547-327:547.057+547.022

ТРИЭТИЛОРТОБЕНЗОАТ В РЕАКЦИЯХ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ И АЗИДОМ НАТРИЯ

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Е. Ю. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, Л. С. ИВАШКЕВИЧ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследован процесс взаимодействия триэтилортобензоата с первичными аминами и азидом натрия. Установлено, что в отличие от ортоэфиров муравьиной, уксусной и монохлоруксусной кислот, гетероциклизация которых с первичными аминами и азидом натрия приводит к получению 1- и 1,5-замещенных тетразолов, триэтилортобензоат в аналогичных условиях не образует 1-замещенных 5-фенилтетразолов. Основными продуктами реакции являются N-замещенные бензамиды. При использовании в качестве первичного амина этилендиамина или диэтилентриамина основными продуктами реакции являются соответственно 2-фенил-4,5-дигидроимидазол и N-(2-(2-фенил-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этил)бензамид – амидины циклического строения, устойчивые к гидролизу. Полученные результаты свидетельствуют о том, что азид-ион не принимает участия в изученной реакции.

Ключевые слова: триэтилортобензоат; первичные амины; N-замещенные бензамиды; бензамидины; синтез.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганика»).

TRIETHYL ORTHOBENZOATE IN REACTIONS WITH PRIMARY AMINES AND SODIUM AZIDE

Y. V. GRIGORIEV^a, E. Y. GRIGORIEV^a, L. S. IVASHKEVICH^a, O. A. IVASHKEVICH^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leninhradskaia Street, Minsk 220006, Belarus
Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

Образец цитирования:

Григорьев ЮВ, Григорьев ЕЮ, Ивашкевич ЛС, Ивашкевич ОА. Триэтилортобензоат в реакциях с первичными аминами и азидом натрия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:50–57.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-50-57>

For citation:

Grigoriev YV, Grigoriev EY, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Triethyl orthobenzoate in reactions with primary amines and sodium azide. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:50–57. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-50-57>

Авторы:

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Евгений Юрьевич Григорьев – младший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

Evgeny Y. Grigoriev, junior researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

evgenygrigoriev.minsk@mail.ru

Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.

iva@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-5114-8628>

Oleg A. Ivashkevich, academican of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevicho@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

The reaction of triethyl orthobenzoate with primary amines and sodium azide has been studied. It has been established that, in contrast to the orthoesters of formic, acetic and monochloroacetic acids, whose heterocyclisation with primary amines and sodium azide leads to the formation of 1- and 1,5-substituted tetrazoles, triethyl orthobenzoate does not form corresponding 1-substituted 5-phenyltetrazoles under analogous conditions. The main reaction products are N-substituted benzamides. When ethylenediamine or diethylenetriamine is used as primary amine, the main reaction products are hydrolysis-resistant cyclic amidines, namely 2-phenyl-4,5-dihydroimidazole and N-(2-(2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-yl)ethyl)benzamide, respectively. The obtained data indicate that the azide ion does participate in the reaction under study.

Keywords: triethyl orthobenzoate; primary amines; N-substituted benzamides; benzamidines; synthesis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry»).

Введение

В последние десятилетия часто применяемым и наиболее удобным методом получения широкого круга 1-алкил-, арил- и гетарилтетразолов является реакция гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия [1; 2]. Известно только о единичных примерах использования этого метода для синтеза 1,5-дизамещенных тетразолов с применением ортоэфиров уксусной и монохлоруксусной кислот [3–7]. Примеры использования других ортоэфиров для получения 1,5-дизамещенных тетразолов путем взаимодействия с первичными аминами и азидом натрия в литературе отсутствуют. Ранее в Научно-исследовательском институте физико-химических проблем БГУ проведены исследования в области синтетической химии производных тетразола [8–13]. Настоящая работа посвящена изучению реакции триэтилортобензоата с первичными аминами и азидом натрия и возможностей ее использования для получения труднодоступных 1-R-5-фенилтетразолов.

Материалы и методы исследования

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (США) в дейтерированном диметилсульфоксиде при рабочих частотах 500 МГц (^1H) и 125 МГц (^{13}C). ИК-спектры (область $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США). Дифференциальный термический анализ проводили на анализаторе Netzsch STA 449 (Германия) в атмосфере азота (тигли Al_2O_3). Нагревание в интервале температур $30\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ осуществляли со скоростью 10 град/мин . Рентгеновские монокристалльные дифракционные данные получали на дифрактометре Smart Apex II (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием излучения MoK_α (графитовый монохроматор). Кристаллическую структуру соединений решали прямыми методами с применением программы *SIR2014* [14] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программе *SHELXL-2014* [15]. Молекулярную графику выполняли в программном пакете *PLATON* [16]. В исследованиях применяли реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.».

Триэтилортобензоат. В 150 мл абсолютизированного этилового спирта при охлаждении растворяли 11,5 г (0,5 моль) металлического натрия. По окончании газовой выделения к реакционной смеси при $0\text{ }^\circ\text{C}$ прикапывали 29,43 г (0,15 моль) (трихлорметил)бензола. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и потом 25 ч при температуре кипения. Затем реакционную смесь охлаждали до $-15\text{ }^\circ\text{C}$, фильтровали и фильтрат упаривали в вакууме при температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$. К оставшейся полутвердой массе добавляли 50 мл хлористого метилена, фильтровали и из фильтрата отгоняли растворитель. После перегонки остатка в вакууме получали 20,1 г (60 %) триэтилортобензоата в виде бесцветного масла с показателем преломления (n_D^{20}) 1,4715 и температурой кипения $120\text{--}123\text{ }^\circ\text{C}$ при 25 мм рт. ст. ($114\text{--}115\text{ }^\circ\text{C}$ [17]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,07 (т, 9H, $3 \cdot \text{CH}_3$), 3,24 (кв, 6H, $3 \cdot \text{CH}_2$), 7,33–7,49 (м, 5H, Ph); спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14,6, 56,8, 113,2, 126,7, 127,9, 128,5, 137,7.

Общая методика проведения реакции триэтилортобензоата с первичными аминами и азидом натрия. Смесь 2,24 г (0,01 моль) триэтилортобензоата, 0,0035 моль первичного амина (или вдвое меньшее количество в случае диамина) и 0,26 г (0,004 моль) азиды натрия в 5 мл ледяной уксусной кислоты перемешивали 5 ч при $100\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании процесса реакционную смесь выливали в 100 мл дистиллированной воды, нейтрализовали K_2CO_3 до pH $\sim 8\text{--}10$ и экстрагировали хлористым метиленом ($3 \cdot 20\text{ мл}$). Полученный экстракт сушили над MgSO_4 , фильтровали и фильтрат упаривали в вакууме. К остатку добавляли 50 мл гексана, выдерживали полученную смесь при $-20\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч и отделяли нерастворимый в гексане продукт.

N-Этилбензамид (Ia). Получен в виде бесцветных игольчатых кристаллов с температурой плавления 65–66 °С (из смеси гексана и бензола в соотношении 10 : 1) (66–68 °С [18]). Выход вещества составил 86 % (0,45 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1,12 (т, 3H, CH₃), 3,29 (кв, 2H, CH₂), 7,40–7,82 (м, 5H, Ph), 8,45 (уш. с, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14,7, 33,9, 127,0, 128,1, 130,9, 134,6, 165,8.

N-Фенилбензамид (Ib). Получен как бесцветный аморфный порошок с температурой плавления 161–162 °С (из *изо*-PrOH) (161–163 °С [19]). Выход вещества составил 58 % (0,45 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 7,09–7,97 (м, 10H, 2 · Ph), 10,25 (с, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 120,3, 123,5, 127,5, 128,3, 128,5, 131,4, 134,9, 139,1, 165,4.

N-Бензгидрилбензамид (Ic). Получен в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 170–172 °С (из этанола) (168–169 °С [20]). Выход вещества составил 85 % (0,86 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 6,43 (д, 1H, CH), 7,25–7,95 (м, 15H, 3 · Ph), 9,27 (д, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 56,2, 126,9, 127,5, 128,1, 128,2, 131,2, 134,3, 142,2, 165,9.

N-Бензилбензамид (Id). Получен как бесцветный аморфный порошок с температурой плавления 105–108 °С (из этанола) (104–106 °С [21]). Выход вещества составил 74 % (0,55 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4,49 (д, 2H, CH₂), 7,22–7,91 (м, 10H, 2 · Ph), 9,04 (т, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 42,5, 126,6, 127,08, 127,12, 128,1, 128,2, 131,1, 134,2, 139,6, 166,1.

N-Мезитилбензамид (Ie). Получен в виде бесцветного аморфного порошка с температурой плавления 210–211 °С (из смеси этанола и воды в соотношении 3 : 1) (207–208 °С [22]). Выход вещества составил 72 % (0,6 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2,14 (с, 6H, 2 · CH₃), 2,26 (с, 3H, CH₃), 6,93 (с, 2H, Ph), 7,50–8,00 (м, 5H, Ph), 9,67 (с, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 17,9, 20,4, 127,4, 128,1, 128,2, 128,3, 131,3, 132,6, 134,4, 135,2, 135,5, 164,9.

2-Бензамидоэтилацетат (II). Получен как аморфный порошок желтого цвета с температурой плавления 45–48 °С (45–46 °С [23]). Выход вещества составил 83 % (0,6 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 2,01 (с, 3H, CH₃), 3,51 (м, 2H, CH₂), 4,14 (т, 2H, CH₂), 7,45–7,85 (м, 5H, Ph), 8,60 (т, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20,6, 38,3, 62,3, 127,1, 128,2, 131,1, 134,2, 166,4, 170,3.

2-Фенил-4,5-дигидроимидазол (III). Получен в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 102–103 °С (102–103 °С [24]). Выход вещества составил 75 % (0,18 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3,59 (с, 4H, 2 · CH₂), 6,90 (с, 1H, NH), 7,40–7,82 (м, 5H, Ph); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 49,9, 126,9, 128,0, 130,0, 130,6, 163,5.

N-(2-(2-Фенил-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этил)бензамид (IV). Получен в виде бесцветных кристаллов с температурой плавления 138–140 °С (из бензола). Выход вещества составил 85 % (0,45 г). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 3,17 (т, 2H, CH₂), 3,42 (кв, 2H, CH₂), 3,49 (т, 2H, CH₂), 3,75 (т, 2H, CH₂), 7,34–7,84 (м, 10H, 2 · Ph), 8,62 (т, 1H, NH); спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 38,3, 48,4, 50,7, 52,9, 127,0, 127,8, 128,1, 128,2, 129,4, 131,1, 131,4, 134,2, 166,1, 166,2.

Результаты и их обсуждение

Известно, что триэтилортоформиат реагирует с первичными аминами и азидом натрия, образуя в зависимости от условий проведения реакции соответствующие 1-замещенные тетразолы [1; 9]. Доказано, что реакция протекает с промежуточным образованием иминоэфиров и амидинов согласно схеме, представленной на рис. 1 [9].

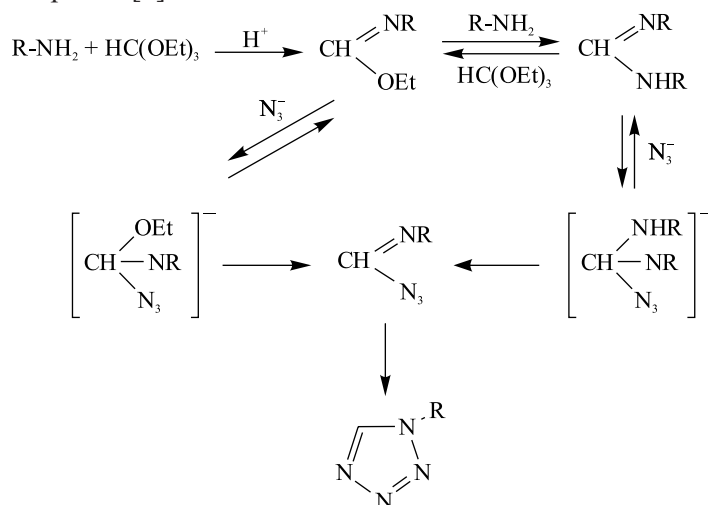


Рис. 1. Схема синтеза 1-замещенных тетразолов путем гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия

Fig. 1. Synthesis of 1-substituted tetrazoles by heterocyclisation of primary amines with triethyl orthoformate and sodium azide

Поскольку триэтилортобензоат также реагирует с первичными аминами, образуя иминоэфиры и амидины [25–28], можно было ожидать, что проведение этой реакции в присутствии азид-ионов позволит получать 1-замещенные 5-фенилтетразолы. Однако в ходе настоящего исследования установлено, что независимо от условий проведения процесса, а также независимо от соотношения используемых реагентов 1-замещенные 5-фенилтетразолы не образуются. Основными продуктами реакции являются N-замещенные бензамиды (**Ia–Ie**), получение которых можно объяснить взаимодействием промежуточно образующихся иминоэфиров или амидинов с водным раствором карбоната калия, использующимся при обработке реакционной смеси по окончании процесса (рис. 2). В качестве побочного продукта при введении в эту реакцию анилина был выделен N,N'-дифенилбензамидин, что подтверждает предполагаемый механизм реакции.

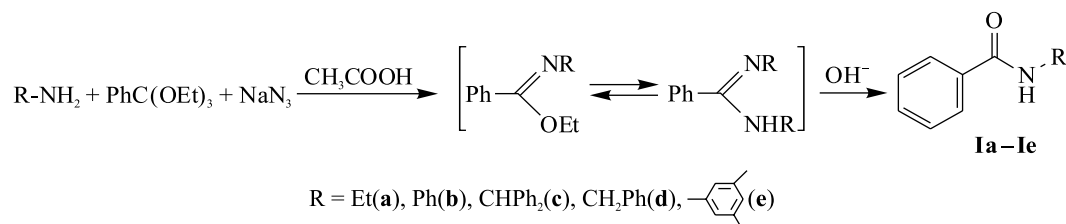


Рис. 2. Схема синтеза N-замещенных бензамидов
Fig. 2. Synthesis of N-substituted benzamides

В случае использования в изучаемой реакции моноэтаноламина наряду с конденсацией первичной аминогруппы с триэтилортобензоатом наблюдается нуклеофильное замещение гидроксила ацетильной группой, источником которой является уксусная кислота, что приводит к получению 2-бензамидоэтилацетата (**II**) с выходом более 80 %. Этот же продукт образуется и при проведении реакции с 2-бромэтиламином (рис. 3).

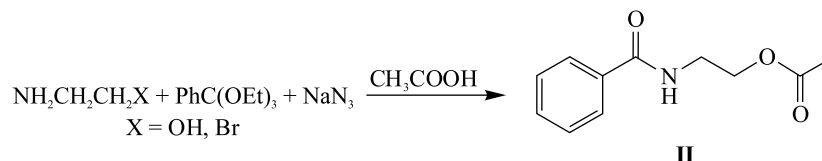


Рис. 3. Схема синтеза 2-бензамидоэтилацетата
Fig. 3. Synthesis of 2-benzamidoethyl acetate

Подтверждением промежуточного образования амидинов в процессе конденсации первичных аминов с триэтилортобензоатом и азидом натрия служит также тот факт, что при использовании в качестве первичного амина этилендиамина или диэтилентриамина основными продуктами реакции являются соответственно 2-фенил-4,5-дигидроимидазол (**III**) и N-(2-(2-фенил-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этил)бензамид (**IV**) – устойчивые к гидролизу амидины циклического строения, схема получения которых представлена на рис. 4.

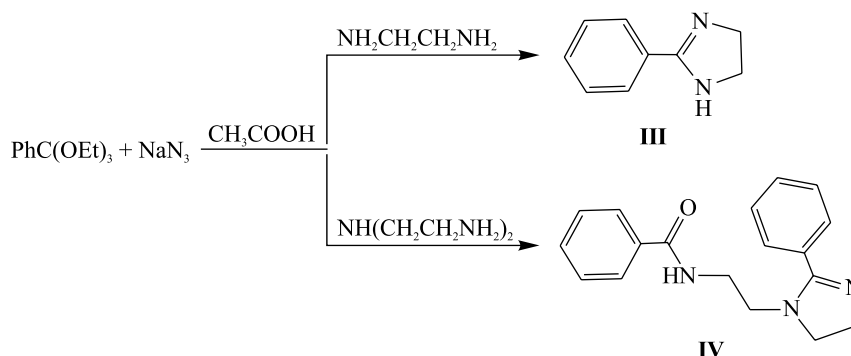


Рис. 4. Схема синтеза 2-фенил-4,5-дигидроимидазола (**III**)
и N-(2-(2-фенил-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этил)бензамида (**IV**)
Fig. 4. Synthesis of 2-phenyl-4,5-dihydroimidazole (**III**)
and N-(2-(2-phenyl-4,5-dihydroimidazol-1-yl)ethyl)benzamide (**IV**)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что азид-ион не принимает участия в изученной реакции. Такие различия в протекании реакции гетероциклизации для триэтилортоформиата и триэтилортобензоата могут быть связаны с влиянием стерических факторов, затрудняющих или делающих невозможной атаку азид-иона на электрофильный центр в молекулах промежуточно образующихся иминоэфиров и амидинов, а также с их стабилизацией за счет сопряжения π -связей и с недостаточной нуклеофильностью азид-иона.

Строение полученных соединений подтверждено методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также сравнением их физико-химических характеристик с известными литературными данными.

В спектрах ЯМР ^1H полученных вторичных бензамидов фиксируются сигналы NH-группы в области 8,6–10,2 м. д., мультиплеты фенильных групп в области 7,1–8,0 м. д. и сигналы заместителей у атома азота амидной группы. В спектрах ЯМР ^{13}C присутствует характеристичный сигнал атома углерода амидной группы в области 165–166 м. д. В ИК-спектрах регистрируются характеристичные полосы поглощения валентных колебаний NH-группы в области 3205–3350 cm^{-1} и карбонильной группы в области 1635–1660 cm^{-1} .

Кристаллическая и молекулярная структура N,N'-дифенилбензамидина, образующегося в качестве побочного продукта при гетероциклизации анилина с триэтилортобензоатом и азидом натрия, изучена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Основные кристаллографические параметры соединения и параметры уточнения его структуры приведены в таблице.

N,N'-Дифенилбензамидин кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ с восьмью молекулами в элементарной ячейке и двумя независимыми молекулами в асимметрической ячейке. Все атомы находятся в общих позициях. Строение независимых молекул соединения представлено на рис. 5 (структурные фрагменты $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ лежат в плоскости рисунка). Как видно, строение обеих молекул достаточно близко. Основное различие состоит в разном развороте двух бензольных циклов. Длины связей фрагментов $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ близки (1,288(3) и 1,292(3) Å для $\text{N1}=\text{C1}$ и $\text{N21}=\text{C21}$ соответственно; 1,370(3) и 1,378(3) Å для $\text{N2}=\text{C1}$ и $\text{N22}=\text{C21}$ соответственно).

**Основные кристаллографические данные
и параметры уточнения структуры N,N'-дифенилбензамидина**

**Main crystallographic data and structure refinement details
for N,N'-diphenylbenzamide**

Формула	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$
Формульный вес	272,34
Температура, К	100(2)
λ -Излучение, Å	0,71073
Сингония	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$
Размеры кристалла, мм	0,48 × 0,10 × 0,07
a , Å	9,4347(3)
b , Å	10,1587(4)
c , Å	30,8561(11)
β , град	92,4522(6)
V , Å ³	2954,67(18)
Z	8
$d_{\text{расч}}$, г · см ⁻³	1,224
μ , мм ⁻¹	0,072
Количество:	
рефлексов всего	98 708
независимых рефлексов	6308 [$R_{\text{int}} = 0,0511$]
уточняемых параметров	386
Goof	1,023
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0704$, $wR_2 = 0,1848$
R_1 , wR_2 [все данные]	$R_1 = 0,0936$, $wR_2 = 0,2085$

Примечание. V – объем элементарной ячейки; Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; $d_{\text{расч}}$ – кристаллографическая плотность; μ – линейный коэффициент поглощения; R_1 , wR_2 – факторы расогласования; goof – критерий качества уточнения структуры.

В кристаллической структуре N,N' -дифенилбензамидина между соседними молекулами существуют классические водородные связи $N-H\cdots N$, образующие полимерные цепи, простирающиеся вдоль оси a (рис. 6).

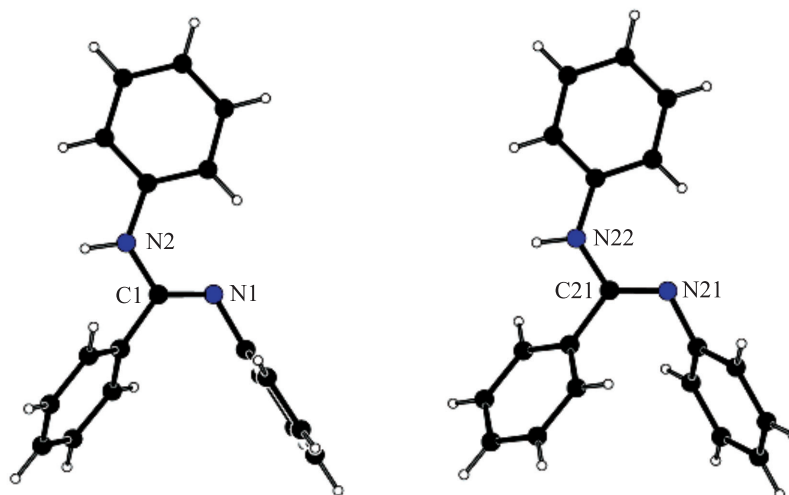


Рис. 5. Строение двух независимых молекул в кристаллической структуре N,N' -дифенилбензамидина (нумерация атомов бензольных циклов не показана)

Fig. 5. The structure of two independent molecules in the crystal structure of N,N' -diphenylbenzamide (numbering of benzene ring atoms is not shown)

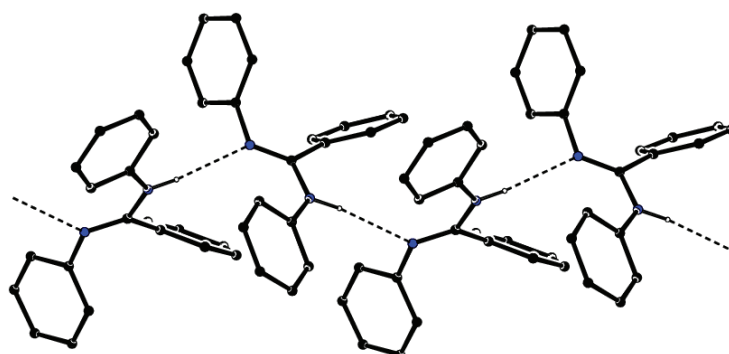


Рис. 6. Водородные связи $N-H\cdots N$ в кристаллической структуре N,N' -дифенилбензамидина, образующие бесконечные цепи вдоль оси a (атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не показаны)

Fig. 6. Hydrogen bonds $N-H\cdots N$ in the crystal structure of N,N' -diphenylbenzamide, forming hydrogen bonded polymeric chains running along the a axis (H atoms not participating in hydrogen bonds are not shown)

Заключение

Установлено, что в отличие от ортоэфиров муравьиной, уксусной и монохлоруксусной кислот, гетероциклизация которых с первичными аминами и азидом натрия приводит к получению 1- и 1,5-замещенных тетразолов, триэтилортобензоат в аналогичных условиях не образует 1-замещенных 5-фенилтетразолов. Основными продуктами реакции являются N -замещенные бензамиды, получение которых обусловлено гидролизом промежуточно образующихся иминоэфиров и амидинов. При использовании в качестве первичного амина этилендиамина или диэтилентриамина основными продуктами реакции являются соответственно 2-фенил-4,5-дигидроимидазол и N -(2-(2-фенил-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этил)бензамид – амидины циклического строения, устойчивые к гидролизу. Полученные результаты

свидетельствуют о том, что азид-ион участия в изученной реакции не принимает. Это может быть связано с влиянием стерических факторов, затрудняющих или делающих невозможной атаку азид-иона на электрофильный центр в молекулах промежуточно образующихся иминоэфиров и амидинов, а также с их стабилизацией за счет сопряжения π -связей и с недостаточной нуклеофильностью азид-иона.

Библиографические ссылки / References

1. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.
2. Ostrovskii VA, Koldobskii GI, Trifonov RE. 6.07 – tetrazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*. 2008;6:257–423.
3. Vatsadze IA, Serushkina OV, Dutov MD, Shkineva TK, Suponitsky KYu, Ugrak BI, et al. Synthesis of 1-(*N*-nitropyrazolyl)-1*H*-tetrazoles – a new type of heteronuclear *N*-nitropyrazole derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2015;51(8):695–703. DOI: 10.1007/s10593-015-1760-z.
4. Grandane A, Tanc M, Zalubovskis R, Supuran CT. Synthesis of 6-tetrazolyl-substituted sulfocoumarins acting as highly potent and selective inhibitors of the tumor-associated carbonic anhydrase isoforms IX and XII. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2014;22(5):1522–1528. DOI: 10.1016/j.bmc.2014.01.043.
5. Armour DR, Chung KML, Congreve M, Evans B, Guntrip S, Hubbard T, et al. Tetrazole NK₁ receptor antagonists: the identification of an exceptionally potent orally active antiemetic compound. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 1996;6(9):1015–1020. DOI: 10.1016/0960-894X(96)00163-1.
6. Burukin AS, Vasil'ev AA, Merkulova NL, Struchkova MI, Zlotin SG. Bis(tetrazolyl)benzenes as ligands in the Suzuki reaction: promoters or inhibitors? *Russian Chemical Bulletin*. 2006;55(1):118–122. DOI: 10.1007/s11172-006-0224-0.
7. Satoh Y, De Lombaert S, Marcopulos N, Moliterni J, Moskal M, Tan J, et al. Synthesis of tetrazole analogs of α -amino acids by alkylation of a Schiff base of α -aminomethyltetrazole. *Tetrahedron Letters*. 1998;39(21):3367–3370. DOI: 10.1016/S0040-4039(98)00492-4.
8. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Ivashkevich OA. New advances in chemistry of tetrazoles. *Sviridovskie chteniya*. 2014;10:193–205. Russian.
9. Gaponik PN, Karavai VP, Grigor'ev YuV. Synthesis of 1-substituted tetrazoles by heterocyclization of primary amines, orthoformic ester, and sodium azide. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1985;21(11):1255–1258. DOI: 10.1007/BF00515224.
10. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1*H*-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
11. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
12. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1*H*-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu₂Cl₄ and Cu₃Cl₆ units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
13. Grigoryev EY, Grigorieva IM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Matulis VE, Lavrenova LG, et al. 2,6-Di(1*H*-tetrazol-1-yl)pyridine and its cupric chloride complex. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2023;649(1):e202200290. DOI: 10.1002/zaac.202200290.
14. Burla MC, Caliendo R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via *SIR2014*. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48(part 1):306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.
15. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica. Section C: Structural Chemistry*. 2015; C71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
16. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica. Section D*. 2009;D65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
17. Suzuki H, Yonezawa S, Mori T. Aromatic nitration under neutral conditions using nitrogen dioxide and ozone as the nitrating agent. Application to aromatic acetals and acylal. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1995;68(6):1535–1544. DOI: 10.1246/bcsj.68.1535.
18. Hibbard JP, Yam JG, Alsalek EB, Bahamonde A. Mild sustainable amide alkylation protocol enables a broad orthogonal scope. *Journal of Organic Chemistry*. 2022;87(18):12036–12040. DOI: 10.1021/acs.joc.2c01028.
19. Raghuvanshi DS, Gupta AK, Singh KN. Nickel-mediated *N*-arylation with arylboronic acids: an avenue to Chan–Lam coupling. *Organic Letters*. 2012;14(17):4326–4329. DOI: 10.1021/ol3021836.
20. Li T, Yang J, Yin X, Shi J, Cao Q, Hu M, et al. Visible-light-mediated aerobic Ritter-type C–H amination of diarylmethanes using DDQ/*tert*-butyl nitrite. *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2022;20(44):8756–8760. DOI: 10.1039/D2OB01713J.
21. Ueda T, Konishi H, Manabe K. Trichlorophenyl formate: highly reactive and easily accessible crystalline CO surrogate for palladium-catalyzed carbonylation of aryl/alkenyl halides and triflates. *Organic Letters*. 2012;14(20):5370–5373. DOI: 10.1021/ol302593z.
22. Harnying W, Neudörfl J-M, Berkessel A. Enantiospecific synthesis of nepetalactones by one-step oxidative NHC catalysis. *Organic Letters*. 2020;22(2):386–390. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b04034.
23. Stamm H, Mall T, Falkenstein R, Werry J, Speth D. Reductive ring opening of *N*-benzoylaziridine by anthracene hydride (anion of 9,10-dihydroanthracene) via base-induced fragmentation of the intermediate carbonyl adduct. *Journal of Organic Chemistry*. 1989;54(7):1603–1607. DOI: 10.1021/jo00268a021.
24. Liu S, Li W, Pang Y, Xiao H, Zhou Y, Wang X. Green synthesis of 2-substituted imidazolines using hydrogen peroxide catalyzed by tungstophosphoric acid and tetrabutylammonium bromide in water. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2019;56(3):998–1002. DOI: 10.1002/jhet.3482.

25. Hajri A, Marzouki L. Convenient synthesis of [1,2,4]triazolo[4,3-*a*][1,3,5]triazin-5-amines, [1,2,4]triazolo[4,3-*c*][1,3,5]thiadiazine-5-thiones, and [1,2,4]triazolo[4,3-*c*][1,3,5]thiadiazin-5-imines from *N*-(4*H*-1,2,4-triazol-3-yl) carboximidates. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2019;55(10):1580–1583. DOI: 10.1134/S107042801910018X.
26. Tian Y, Wu F, Jia S, Gong X, Mao H, Wang P, et al. Organocatalytic asymmetric construction of tetrasubstituted carbon stereocenters bearing three heteroatoms via intramolecular cyclization of vinylidene *ortho*-quinone methide with imidates. *Organic Letters*. 2022;24(28):5073–5077. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c01842.
27. Eissenstat MA, Weaver JD. A retro-Diels-Alder approach to oxazoles and imidazoles. *Journal of Organic Chemistry*. 1993;58(12):3387–3390. DOI: 10.1021/jo00064a029.
28. Ros E, Prades A, Forson D, Smyth J, Verdaguer X, de Pouplana LR, et al. Synthesis of 3-alkyl-6-methyl-1,2,4,5-tetrazines via a Sonogashira-type cross-coupling reaction. *Chemical Communications*. 2020;56(75):11086–11089. DOI: 10.1039/D0CC03482G.

Получена 23.12.2022 / принята 12.01.2023.
Received 23.12.2022 / accepted 12.01.2023.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМАНИТИНОВЫХ И ФАЛЛОИДИНОВЫХ ТОКСИНОВ В ГРИБАХ РОДА *AMANITA* И В МОЧЕ ЧЕЛОВЕКА

С. М. ЛЕЩЁВ¹⁾, Ю. Г. ПОХОДНЯ²⁾, А. А. АГАБАЛАЕВ³⁾, П. Г. ШАГОЙКО²⁾, М. Ф. ЗАЯЦ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Национальная антидопинговая лаборатория, аг. Лесной, 31, 223040, Минский район, Беларусь

³⁾Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении, пер. Товарищеский, 2а, 220037, г. Минск, Беларусь

При температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ изучена экстракция аманитиновых (α -аманитина, β -аманитина) и фаллоидиновых (фаллоидина и фаллацидина) токсинов бутанолом из воды и бутанолом и изопропанолом из водных растворов сульфата аммония и гидрофосфата калия. На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны константы распределения токсинов, которые были использованы для разработки методики экстракционной пробоподготовки в процессе определения токсинов в грибном материале и моче человека. Показано, что для извлечения аманитиновых и фаллоидиновых токсинов из различных объектов с большим содержанием воды целесообразно использовать экстракцию бутанолом с применением высаливания сульфатом аммония вплоть до насыщенных растворов. Разработаны экстракционные методики пробоподготовки грибного материала и мочи человека для последующего определения в них токсинов методом жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическими детекторами типа «тройной квадруполь» и «квадруполь – орбитальная ловушка». Предел определения токсинов в моче по разработанной методике составил 1 нг/мл мочи, предел определения токсинов в грибном материале – 600 нг в 1 г сухих грибов. Относительное стандартное отклонение определения токсинов составляло порядка 25 %.

Ключевые слова: α -аманитин; β -аманитин; фаллоидин; фаллацидин; бледная поганка; токсины; жидкостная хроматография; масс-спектрометрия; экстракция; константы распределения.

Образец цитирования:

Лещёв СМ, Походня ЮГ, Агабалаев АА, Шагойко ПГ, Заяц МФ. Разработка методики определения аманитиновых и фаллоидиновых токсинов в грибах рода *Amanita* и в моче человека. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:58–67.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-58-67>

For citation:

Leschev SM, Pakhadnia YG, Ahabalaye AA, Shahoika PG, Zayats MF. Development of a method for the determination of amanitin and phalloidin toxins in *Amanita* fungi and in human urine. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:58–67. Russian.

<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-58-67>

Авторы:

Сергей Михайлович Лещёв – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Юрий Георгиевич Походня – кандидат биологических наук, доцент; директор.

Александр Андреевич Агабалаев – кандидат химических наук; заместитель заведующего лабораторией фармакопейного и фармацевтического анализа.

Павел Георгиевич Шагойко – химик отдела антидопинговых испытаний.

Михаил Фёдорович Заяц – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Authors:

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Yury G. Pakhadnia, PhD (biology), docent; director.

pohodnia@list.ru

<http://orcid.org/0000-0002-7972-7784>

Aliaksandr A. Ahabalaye, PhD (chemistry); deputy head of the laboratory of pharmacopoeial and pharmaceutical analysis.

alexandrmalbox@inbox.ru

<http://orcid.org/0000-0003-3201-3511>

Pavel G. Shahoika, chemist at the anti-doping testing department.

pavell1sg@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-0087-4942>

Mikhail F. Zayats, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

mikhail_zayats@tut.by

<https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE DETERMINATION OF AMANITIN AND PHALLOIDIN TOXINS IN AMANITA FUNGI AND IN HUMAN URINE

S. M. LESCHEV^a, Y. G. PAKHADNIA^b, A. A. AHABALAYEU^c, P. G. SHAHOIKA^b, M. F. ZAYATS^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bNational Anti-Doping Laboratory, 31 Liasny, Minsk Region 223040, Belarus

^cCenter for Examinations and Tests in Health Service, 2a Tavaryski Lane, Minsk 220037, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail_zayats@tut.by)

At the temperature (20 ± 1) °C, the extraction of amanitin (α -amanitin, β -amanitin) and phalloidin (phalloidin and phalloctidin) toxins with butanol from water and with butanol and isopropanol from aqueous solutions of ammonium sulfate and potassium hydrogen phosphate was studied. On the basis of the obtained experimental data, the distribution constants of toxins were calculated, which were used to develop a technique for extraction sample preparation in the process of determining toxins in fungal material and human urine. It has been shown that for the extraction of amanitin and phalloidin toxins from various objects with a high water content, it is advisable to use extraction with butanol using salting out with ammonium sulfate up to saturated solutions. Extraction techniques have been developed for sample preparation of fungal material and human urine for the subsequent determination of toxins in them by liquid chromatography with mass spectrometric detectors such as «triple quadrupole» and «quadrupole – orbital trap». The technique for the determination of toxins in urine is characterised by a limit of quantification of about 1 ng/mL of urine, the technique for the determination of toxins in mushroom material – 600 ng in 1 g of dry mushrooms. The relative standard deviation of the determination of toxins is about 25 %.

Keywords: α -amanitine; β -amanitine; phalloidin; phalloctidin; death cap; toxins; liquid chromatography; mass spectrometry; extraction; distribution constants.

Введение

Дикорастущие грибы широко используются в пищевом рационе населения. Однако существует много несъедобных грибов, которые являются чрезвычайно опасными и могут быть по ошибке приняты за съедобные. Употребление их в пищу приводит к серьезным пищевым отравлениям [1–4].

Наибольшую сложность представляют интоксикации, вызванные гепатотоксинами, содержащимися в грибах рода *Amanita*. Такие интоксикации могут приводить к необходимости трансплантации печени или даже к фатальным последствиям. Одним из самых известных и токсичных представителей грибов рода *Amanita* является *Amanita phalloides*, или бледная поганка [1–4].

Основные токсины в грибах *Amanita* представляют собой циклопептиды [4–8]. По меньшей мере восемь бициклических октапептидов аматоксинов и семь гептапептидов фаллотоксинов были идентифицированы в бледной поганке [4–8].

Ограниченные временные рамки при токсических состояниях, вызванных употреблением грибов, затрудняют диагностику пациентов, находящихся в зоне риска летальной токсичности. Идентификация отравлений аманитинами осложняется задержкой в проявлении симптомов и трудностями, связанными с идентификацией грибов [1; 2].

Таким образом, актуальным представляется быстрое и надежное выявление токсинов непосредственно в грибах и в биологических жидкостях человека при проведении клинико-лабораторной диагностики для возможности принятия своевременных решений по сохранению здоровья и назначению лечения.

Определение грибных токсинов в настоящее время осуществляется методами иммуноферментного анализа [4; 9; 10], тонкослойной хроматографии [4; 10], высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [4; 11–17], в том числе с масс-спектрометрическим детектированием (МС) [4; 12–17], а также ультраэффективной жидкостной хроматографии (УЭЖХ) с масс-спектрометрией высокого разрешения (МСВР) и др. [4].

Наибольшее распространение при определении грибных токсинов как в грибном сырье, так и в биологических жидкостях человека получил метод жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ЖХ-МС) благодаря высокой селективности, чувствительности и экспрессности метода [4; 12–17].

Для диагностики отравлений бледной поганкой анализируют различные биологические жидкости человека, такие как моча, сыворотка и плазма [4].

Согласно токсикокинетическим исследованиям основная доля токсинов (60–80 %) фильтруется через гломерулы и, как следствие, концентрации аматоксинов в моче гораздо выше, чем в сыворотке. Мониторинг концентраций токсина в моче возможен в течение первых 8 ч и последующих 3–4 дней после употребления ядовитого гриба [8].

Моча человека и особенно грибы представляют собой довольно сложные объекты для исследования. Так, моча содержит множество солей органической и неорганической природы, мочевины, продукты метаболизма и др. Грибы содержат огромное количество веществ самой разной природы и разного строения: полисахариды, белки, алкалоиды, липиды, полифосфаты и другие органические соединения. Эти матричные соединения могут оказывать заметное мешающее влияние на регистрируемые сигналы аналитов, осаждаются в капиллярах, колонке, детекторе хроматографа, приводя к их загрязнению, а также к повышенному износу и сокращению срока службы дорогостоящих узлов оборудования [16].

С учетом актуальности описанных проблем целью данной работы являлась разработка методики экстракционной пробоподготовки, включающей очистку и концентрирование целевых соединений, для последующего определения аманитиновых и фаллоидиновых токсинов в грибах рода *Amanita*, а также в моче человека в сверхнизких концентрациях с использованием ЖХ-МС.

Экспериментальная часть

Реактивы. Использовали следующие стандартные образцы веществ (рис. 1): α -аманитин (≥ 95 %; *AppliChem*, Германия); β -аманитин (≥ 95 %; *Cayman Chemical*, США); фаллацидин (≥ 90 %; *Cayman Chemical*); фаллоидин (≥ 95 %; *AppliChem*); азитромицин (*EDQM*, Франция); эфир диэтиловый («х. ч.»; «ЛенРеактив», Россия); хлороформ («ч. д. а.»; «ЛенРеактив»); этилацетат для ВЭЖХ ($\geq 99,9$ %; *Sigma-Aldrich*, США); бутанол для ВЭЖХ ($\geq 99,9$ %; *Thermo Scientific*, США); метанол для ВЭЖХ ($\geq 99,9$ %; *Sigma-Aldrich*); ацетонитрил для ВЭЖХ ($\geq 99,9$ %; *Sigma-Aldrich*); ацетон («ч. д. а.»; «ЛенРеактив»); дигидрофосфат натрия ($> 99,5$ %; *Fluka*, США); гидрофосфат динатрия (> 98 %; *Sigma-Aldrich*); муравьиную кислоту ($\geq 99,8$ %; *Fluka*); ацетат аммония ($\geq 99,0$ %; *Sigma-Aldrich*); уксусную кислоту ($\geq 99,0$ %; *Honeywell*, США).

Деионизированную воду получали с помощью системы очистки воды Milli-Q (*Millipore*, США). Источником газообразного азота с чистотой газа не менее 99,9 % служил генератор азота (*PEAK Scientific*, США).

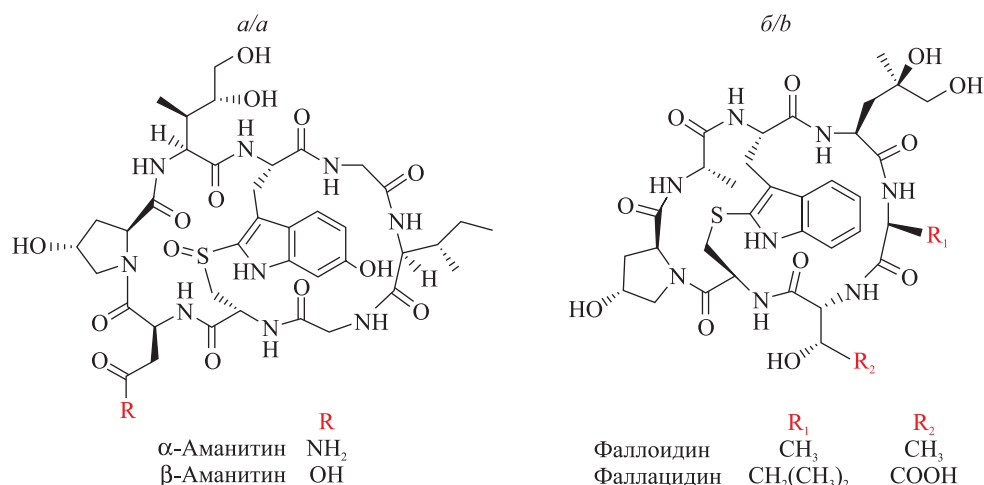


Рис. 1. Молекулярные структуры исследованных токсинов (а, б)

Fig. 1. Molecular structures of the studied toxins (a, b)

Аппаратура. ЖХ-МС-анализ проводили методом ВЭЖХ-МС на высокоэффективном жидкостном хроматографе Surveyor Plus (*Thermo Fisher Scientific*, США) с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь» TSQ Quantum Access (*Thermo Fisher Scientific*) и с устройством автоматического ввода жидких проб Surveyor Autosampler Plus (*Thermo Fisher Scientific*), а также методом УЭЖХ-МСВР на ультраэффективном жидкостном хроматографе Dionex Ultimate 3000 (*Thermo Fisher Scientific*) с масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения типа «квадруполь – орбитальная ловушка» Q-Exactive Plus Hybrid Quadrupole-Orbitrap™ Mass Spectrometer (*Thermo Fisher Scientific*) и с устройством автоматического ввода жидких проб Dionex Ultimate 3000 RS Autosampler (*Thermo Fisher Scientific*).

Разделение веществ осуществляли на хроматографической колонке длиной 150 мм, внутренним диаметром 2,1 мм с нанесенной неподвижной фазой Hypersyl BDS толщиной 3 мкм (*Thermo Fisher Scientific*) в случае с ВЭЖХ-МС и на хроматографической колонке длиной 30 мм, внутренним диаметром 2,1 мм с нанесенной неподвижной фазой Kinetex C18 толщиной 1,7 мкм (*Phenomenex*, США) в случае с УЭЖХ-МСВР.

Условия хроматографического разделения и детектирования. В качестве подвижной фазы А использовали 10 ммоль/л ацетат аммония с 0,1 % муравьиной кислотой, в качестве подвижной фазы В – 0,1 % муравьиную кислоту в ацетонитриле. Разделение выполняли в градиентном режиме.

В случае с ВЭЖХ поток подвижной фазы поддерживали постоянным при 0,25 мл/мин. Содержание компонента В в составе подвижной фазы изменяли следующим образом: 0 мин – 3 %, 10 мин – 10 %, 15 мин – 10 %, 16 мин – 13 %, 18 мин – 15 %, 28 мин – 100 %, 32 мин – 100 %, 33 мин – 3 %, 42 мин – 3 %.

В случае с УЭЖХ поток и содержание компонента В в составе подвижной фазы изменяли следующим образом: 0 мин – 0,35 мл/мин, 10 %; 1 мин – 0,35 мл/мин, 10 %; 1,01 мин – 0,40 мл/мин, 10 %; 4 мин – 0,40 мл/мин, 40 %; 4,5 мин – 0,40 мл/мин, 95 %; 5,8 мин – 0,40 мл/мин, 95 %; 5,9 мин – 0,40 мл/мин, 10 %; 7,5 мин – 0,35 мл/мин, 10 %.

Условия ионизации (ВЭЖХ-МС и УЭЖХ-МСВР) были следующие:

- режим ионизации – положительная ионизация в электроспрее;
- напряжение капилляра – 3,5 кВ для МС высокого разрешения и 4,5 кВ для МС низкого разрешения;
- температура капилляра – 300 °С;
- анализатор – орбитальная ловушка для МС высокого разрешения и тройной квадруполь для МС низкого разрешения;
- режим сканирования – полное сканирование (full scan) в диапазоне отношений массы к заряду (m/z) ионов 700,000–900,000 для МС высокого разрешения и SRM-режим в случае использования МС низкого разрешения;
- разрешение – 70 000 для МС высокого разрешения.

При определении токсинов грибов дополнительные настройки масс-детекторов, в том числе времена удерживания аналитов, значения m/z ионов при различных режимах регистраций, величины коллизионной энергии (КЭ), приведены в табл. 1.

Таблица 1

Настройки масс-детекторов при определении токсинов грибов

Table 1

Mass detector settings for the determination of fungal toxins

Соединение	Оборудование	Время удерживания, мин	Режим регистрации	Квазимолекулярный ион [M + H] ⁺	Дочерние ионы, m/z	КЭ, В
α-Аманитин	УЭЖХ-МСВР	1,15	Full scan	919,361	–	–
	ВЭЖХ-МС	19,05	SRM	919,0	901,0; 259,0	25
β-Аманитин	УЭЖХ-МСВР	0,99	Full scan	920,345	–	–
	ВЭЖХ-МС	17,83	SRM	920,0	902,0; 259,0	25
Фаллоидин	УЭЖХ-МСВР	3,14	Full scan	789,324	–	–
	ВЭЖХ-МС	26,73	SRM	789,0	771,0; 753,0	25
Фаллацидин	УЭЖХ-МСВР	3,18	Full scan	847,329	–	–
	ВЭЖХ-МС	26,74	SRM	847,0	829,0; 811,0; 783,0	25
Азитромицин (внутренний стандарт)	УЭЖХ-МСВР	3,64	Full scan	749,516	–	–
	ВЭЖХ-МС	29,32	SRM	749,0	434,0; 591,0	30

Одной из существенных проблем, связанных с масс-спектрометрическим детектированием, была взаимная интерференция α- и β-аманитина. Эти соединения имеют очень близкие структурные формулы, и, что имеет более важное значение, различие в значениях m/z составляет менее 1 Да. Масс-анализатор низкого разрешения типа «тройной квадруполь» не позволил достоверно распознать данные соединения между собой ввиду малого различия m/z родительских ионов (ионов-прекурсоров) и ввиду равного m/z (259,0) дочерних ионов.

Использование прибора высокого разрешения с масс-анализатором типа «орбитальная ловушка», благодаря детектированию m/z квазимолекулярных ионов $[M + H]^+$ с высокой точностью (вплоть до второго-третьего знака после запятой), позволило отдельно определять α - и β -аманитины даже в случае их неполного разделения. В табл. 3 приведены значения m/z ионов, по которым и выполнялась регистрация.

Выбор внутреннего стандарта. Для контроля этапов пробоподготовки, работы хроматографической системы (точность ввода пробы, смешение элюентов и т. д.), а также для учета влияния матрицы на сигнал детектора использовали внутренний стандарт – азитромицин.

Азитромицин – антибиотик макролидной группы с молекулярной массой 749 г/моль, близкой к молекулярной массе исследуемых токсинов. Азитромицин имеет сходные с фаллоидинами параметры удерживания на применяемых хроматографических колонках и хорошо ионизируется в электроспрее.

Для управления хромато-масс-спектрометрами, а также для обработки данных использовали программное обеспечение *Xcalibur* версии 4.1.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования для разработки методик пробоподготовки при определении токсинов грибов использовали мочу здоровых добровольцев и грибы. Образцы грибов были собраны в Березинском биосферном заповеднике, а также в Минской и Могилёвской областях Республики Беларусь. В анализируемых образцах моделировали содержание токсинов путем добавления рассчитанного количества метанольных растворов стандартных образцов, включая внутренний стандарт. После этого испытуемые образцы подвергались процедурам пробоподготовки.

Метод «разбавь и введи» с предварительным осаждением белков. В ходе исследований было обнаружено, что пробоподготовка образцов мочи путем разбавления в 3–6 раз подвижной фазой, при котором происходит осаждение белков, с последующим центрифугированием и фильтрованием позволяет определять α -аманитин на уровне 100 нг/мл методом ВЭЖХ-МС и на уровне 10 нг/мл методом УЭЖХ-МСВР.

Для снижения нижнего предела определения токсинов требуется более эффективная пробоподготовка, включающая концентрирование аналитов и очистку образцов от матричных компонентов. В настоящей работе разрабатывались методики пробоподготовки, основанные на одном из наиболее простых, эффективных и недорогих методов – жидкостной экстракции. Для определения оптимальных условий проведения экстракционной пробоподготовки свою целесообразность продемонстрировал подход, заключающийся в первоначальном нахождении констант распределения аналитов и последующем их использовании при выборе наиболее эффективной экстракционной системы [18].

Определение констант распределения

Аманитины и фаллоидины содержат в своей структуре множество полярных функциональных групп, что говорит об их чрезвычайной гидрофильности и возможности их извлечения из водных растворов только достаточно полярными органическими растворителями, такими как низшие спирты, способными сольватировать множество полярных функциональных групп, входящих в молекулы токсинов. Следовательно, целесообразно исследовать экстракцию данных токсинов спиртами, а также использовать сильные высаливатели для снижения растворимости токсинов в воде и повышения эффективности их извлечения.

Константы распределения α - и β -аманитина, фаллоидина и фаллацидина в экстракционных системах бутанол – вода, бутанол – водные растворы неорганических солей и изопропанол – водные растворы неорганических солей определяли при равновесной концентрации токсинов в спиртовых и водных растворах не более 500 нг/мл при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. Экстракцию проводили путем перемешивания на ротационном миксере при скорости вращения 35 об/мин в течение 15 мин. После экстракции образцы центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин.

В случае с системой бутанол – вода отбирали в чистые пробирки по 1 мл водной и органической фазы. Собранные фазы выпаривали в токе азота досуха и растворяли сухой остаток в подходящем объеме подвижной фазы для последующего ввода в хромато-масс-спектрометр.

Для исследования влияния высаливателя на экстракционное равновесие готовили водные растворы смеси токсинов с концентрациями 500 нг/мл. Далее к 8 мл водного раствора добавляли точно взвешенное количество сульфата аммония и гидрофосфата калия так, чтобы получить 1 моль/л, 2 моль/л, 3 моль/л и 4 моль/л растворы сульфата аммония и 1 моль/л, 2 моль/л, 3 моль/л и 4 моль/л растворы гидрофосфата калия. После растворения соли к водному раствору добавляли 8 мл бутанола. После первой экстракции бутанольную фазу отделяли, выпаривали в токе азота досуха, сухой остаток растворяли в 5 мл подвижной фазы. К водной фазе добавляли 8 мл новой порции бутанола. После второй экстракции бутанольную фазу отделяли, выпаривали в токе азота досуха, сухой остаток растворяли в 0,5 мл подвижной фазы. Затем образцы анализировали на системе УЭЖХ-МСВР.

Константы распределения токсинов (P) в экстракционной системе бутанол – вода рассчитывали в трехкратном повторении по равновесным концентрациям токсина в обеих фазах при соотношении объемов фаз бутанола и воды, равном 1 : 1, согласно уравнению

$$P = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}},$$

где $C_{\text{орг}}$ и $C_{\text{водн}}$ – равновесные концентрации распределяемого вещества в органической и водной фазах соответственно.

Расчет констант распределения токсинов в системах спирт – водно-солевые растворы проводили по уравнению

$$P = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}} = \frac{C_{\text{орг}-1} V_{\text{водн}-1} - C_{\text{орг}-2} V_{\text{водн}-2}}{C_{\text{орг}-2} V_{\text{орг}-2}},$$

где $C_{\text{орг}-1}$ и $C_{\text{орг}-2}$ – равновесные концентрации распределяемого вещества в спиртовой органической фазе при первой и второй экстракции спиртом соответственно; $V_{\text{водн}-1}$, $V_{\text{водн}-2}$ – объемы равновесных водных фаз при первой и второй экстракции соответственно; $V_{\text{орг}-2}$ – объем равновесной органической фазы при второй экстракции спиртом.

Относительные стандартные отклонения (ОСКО) рассчитанных констант распределения не превышали 25 %.

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 и 3 приведены полученные значения констант распределения четырех исследованных токсинов грибов в экстракционных системах 1-бутанол – вода и 1-бутанол – водные растворы сульфата аммония и гидрофосфата калия, а также 2-пропанол – водные растворы сульфата аммония и гидрофосфата калия.

Таблица 2

Логарифмы констант распределения α - и β -аманитина, фаллоидина и фаллацидина в экстракционных системах 1-бутанол – вода и 1-бутанол – водные растворы сульфата аммония и гидрофосфата калия

Table 2

Logarithms of distribution constants of α - and β -amanitin, phalloidin, and phallacidin in extraction systems 1-butanol – water and 1-butanol – aqueous solutions of ammonium sulfate and potassium hydrophosphate

Полярная фаза	$\lg P$			
	α -Аманитин	β -Аманитин	Фаллоидин	Фаллацидин
Вода	-0,3	-0,7	0,1	-0,9
$C_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$				
1 моль/л	0,3	0,3	0,7	0,5
2 моль/л	1,4	1,5	1,6	1,4
3 моль/л	1,9	2,0	2,1	2,0
4 моль/л	2,4	2,5	2,4	2,4
$C_{\text{K}_2\text{HPO}_4}$				
1 моль/л	0,8	0,8	1,4	0,9
2 моль/л	2,0	1,9	1,6	1,5
3 моль/л	2,6	2,4	1,6	1,7
4 моль/л	2,3	2,3	1,8	1,8

Примечание. $n = 3$, ОСКО (P) ≤ 25 %.

Таблица 3

Логарифмы констант распределения α - и β -аманитина, фаллоидина и фаллацидина в экстракционных системах 2-пропанол – водные растворы сульфата аммония и гидрофосфата калия

Table 3

Logarithms of distribution constants of α - and β -amanitin, phalloidin and phalloidin in extraction systems 2-propanol – aqueous solutions of ammonium sulfate and potassium hydrophosphate

Полярная фаза	lgP			
	α -Аманитин	β -Аманитин	Фаллоидин	Фаллацидин
$C_{(NH_4)_2SO_4}$				
1 моль/л	1,4	1,5	1,5	1,7
2 моль/л	2,0	2,0	1,8	2,4
3 моль/л	2,4	2,2	2,4	2,5
4 моль/л	2,7	2,7	2,6	2,6
$C_{K_2HPO_4}$				
1 моль/л	1,3	1,4	1,4	1,6
2 моль/л	2,3	2,2	1,8	2,4
3 моль/л	2,5	2,5	2,0	2,5
4 моль/л	2,7	2,6	2,3	2,6

Примечание. $n = 3$, ОСКО (P) ≤ 25 %.

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что изученные токсины являются гидрофильными веществами и величины логарифмов их констант распределения в системе 1-бутанол – вода меньше (аманитины, фаллацидин) или немного больше нуля (фаллоидин). Гидрофильность токсинов связана с наличием в структуре их молекул гидрофильных полярных групп: амидных, гидроксильных, карбоксильных и др. Это препятствует их эффективному извлечению из водных растворов даже экстракцией таким активным экстрагентом, как бутанол.

Добавка сульфата аммония и гидрофосфата калия к воде приводит к заметному росту констант распределения изученных токсинов – на 2–3 логарифмические единицы и более (см. табл. 2 и 3). При этом логарифмы констант распределения становятся существенно больше единицы, что позволяет их количественно (>95 %) извлекать путем однократной экстракции с возможностью одновременного концентрирования (при $\lg P > 1,3$).

Из данных табл. 2 и 3 видно, что с ростом концентрации сульфата аммония в водной фазе константы распределения изученных токсинов увеличиваются в экстракционных системах как с участием 1-бутанола, так и с участием 2-пропанола. При этом скорость увеличения $\lg P$ снижается с ростом концентрации сульфата аммония. Возможно, это связано с уменьшением содержания воды в спиртовой фазе и, как следствие, приводит к снижению сольватации большого количества полярных групп, содержащихся в молекулах токсинов, в спиртовой фазе. Данный эффект менее заметен в случае с 2-пропанолом из-за его большей гидрофильности и более сильной конкуренции за молекулы воды с солью. Важно отметить, что в случае использования 1-бутанола для экстракции объемы фаз экстракционных систем изменяются незначительно (не более 10 %), а в случае применения 2-пропанола и при низкой концентрации соли в водной фазе изменяются существенно (вплоть до 1,5–2,3 раза).

С увеличением концентрации гидрофосфата калия в водной фазе константы распределения изученных токсинов также в основном увеличиваются в экстракционных системах как с участием 1-бутанола, так и с участием 2-пропанола. Стоит отметить, что в слабощелочной среде водных растворов гидрофосфата калия может происходить диссоциация карбоксильных групп, входящих в структуры молекул β -аманитина и фаллацидина, что будет препятствовать их извлечению из водных растворов. В то же время при малых концентрациях соли в водном растворе растворимость 1-бутанола и особенно 2-пропанола достаточно высокая, что препятствует диссоциации карбоксильных групп.

Таким образом, для извлечения аманитиновых и фаллоидиновых токсинов из различных объектов с большим содержанием воды целесообразно использовать экстракцию бутанолом с применением выщелачивания сульфатом аммония вплоть до насыщенных растворов.

На основании полученных констант распределения были разработаны экстракционные методики пробоподготовки для определения токсинов в моче человека и в грибах.

Схема пробоподготовки образцов мочи. К 3 мл мочи добавить избыток сульфата аммония (>2,3 г, до насыщения) и перемешать до растворения основной массы соли. Затем добавить 4 мл бутанола и экстрагировать на ротационной мешалке в течение 10 мин при скорости 30 об/мин. Степени извлечения токсинов из водного раствора в соответствии с величинами констант распределения составляют более 99,5 %. После экстракции образцы отцентрифугировать при 5000 об/мин в течение 5 мин, органическую фазу перенести в чистые пробирки, выпарить при 50 °С в токе азота и затем перерастворить в 100 мкл раствора подвижной фазы. Полученный раствор перенести в пробирку типа «эппендорф» вместимостью 1,5 мл и дополнительно отцентрифугировать при 15 000 об/мин. Далее отобрать раствор над осадком и перенести в виалы для анализа методом УЭЖХ-МСВР.

Использование экстракционной пробоподготовки позволяет определять концентрации токсинов с ПКО, равным 1 нг/мл. Хроматограммы образца мочи с содержанием токсинов 1 нг/мл, подготовленного по описанной выше методике, приведены на рис. 2.

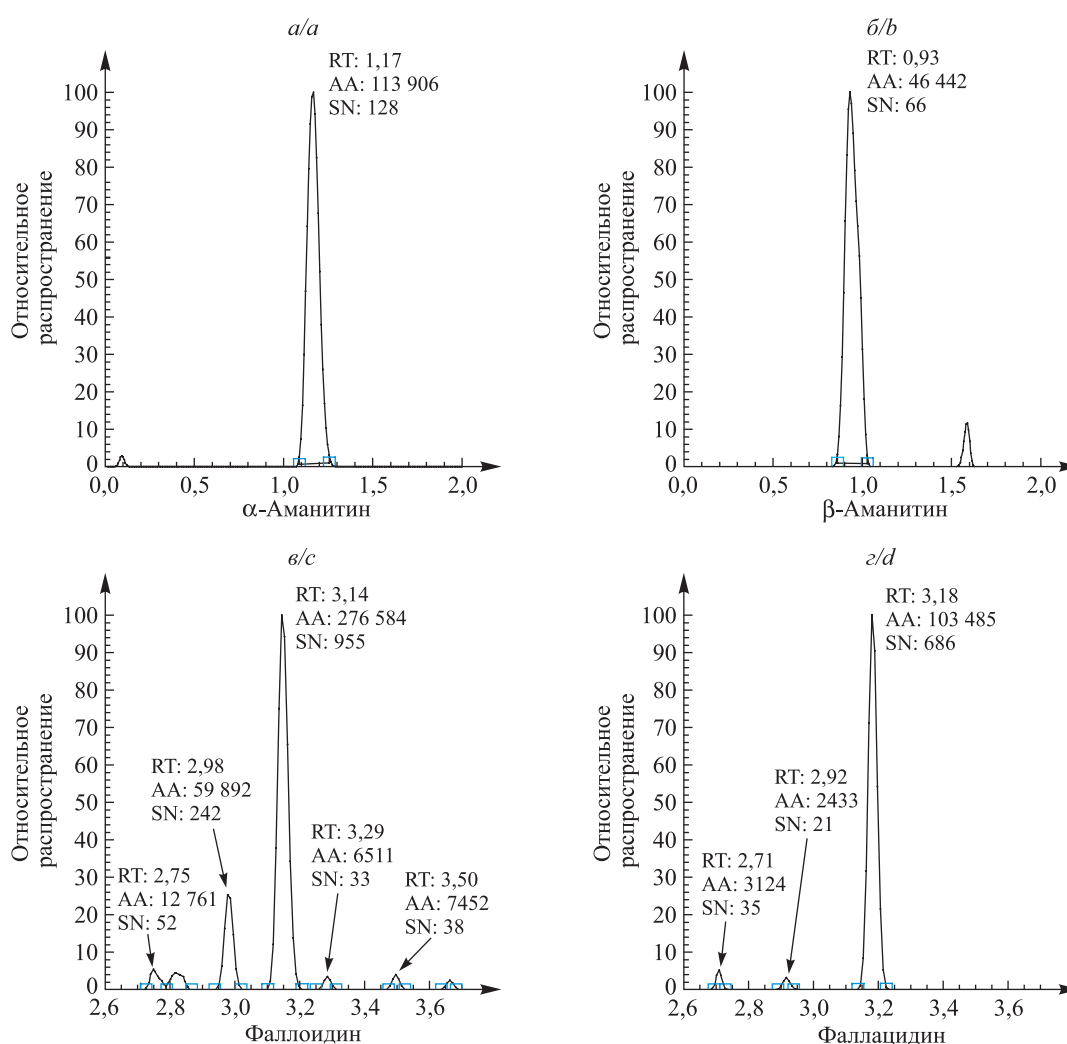


Рис. 2. Хроматограммы образца мочи с содержанием 1 нг/мл α -аманитина (а), β -аманитина (б), фаллоидина (в) и фаллацидина (г), подготовленного по разработанной методике: RT – время удерживания; AA – абсолютная площадь; SN – отношение сигнала к шуму

Fig. 2. Chromatograms of a urine sample containing of 1 ng/mL α -amanitin (a), β -amanitin (b), phalloidin (c) and phallacin (d), prepared according to the developed method: RT – retention time; AA – absolute area; SN – signal to noise ratio

Схема пробоподготовки образцов грибов. Свежесобранные грибы высушить до постоянной массы при 50 °С. Сразу после высушивания грибной материал тщательно гомогенизировать в ступке в присутствии жидкого азота. Для выполнения дальнейшей пробоподготовки взять навески по 0,5 г.

Экстракция и очистка грибного материала. В ходе выполнения предварительных испытаний было замечено, что метанольные и водно-метанольные экстракты грибных гомогенатов содержат значительные количества матричных компонентов, пики которых на хроматограмме интерферируют с пиками токсинов и препятствуют их определению методом жидкостной хроматографии и тандемной масс-спектрометрии. Кроме этого, ввод неочищенных экстрактов образцов вызывает сильное загрязнение хроматографического оборудования.

Установлено, что токсины бледной поганки из гомогенатов грибов достаточно хорошо извлекаются (>75 %) путем экстракции этанолом, смесью MeOH – 0,002 моль/л водный раствор HCl в соотношении 1 : 1, а также 0,01 моль/л раствором HCl при настаивании в течение суток и встряхивании. Последующие стадии пробоподготовки были одинаковые и включали отстаивание, центрифугирование, отделение супернатанта и упаривание до объема ~0,2–0,5 мл. Затем к остатку добавляли по 4 мл воды, встряхивали в течение 1 мин, добавляли 2 мл гексана и снова встряхивали в течение 1 мин, после чего гексан отделяли. После этого к водному раствору добавляли 3,5 г сульфата аммония, встряхивали (получался насыщенный раствор сульфата аммония) и целевые токсины экстрагировали 4 мл бутанола в течение 10 мин. Бутанольный экстракт далее отделяли и выпаривали в токе азота при 50 °С. Сухой остаток растворяли в 150 мкл подвижной фазы и после центрифугирования при 15 000 об/мин и фильтрации через шприцевые фильтры (0,2 мкм) переносили в виалы для хроматографического анализа.

Стоит отметить, что при использовании смеси H₂O – AcN в объемном соотношении 1 : 7 получались более чистые экстракты, чем при использовании этанола и смеси MeOH – 0,002 моль/л водный раствор HCl в соотношении 1 : 1. В случае применения водного раствора соляной кислоты стадию упаривания можно исключить, что позволяет значительно сократить общее время пробоподготовки.

Нижний предел количественного определения каждого токсина по описанным выше вариантам пробоподготовки с последующим анализом грибных экстрактов методом ВЭЖХ-МС равнялся не более 300 нг в 0,5 г сухих грибов. Относительное стандартное отклонение определения токсинов составляло порядка 25 %.

Заключение

Таким образом, на основании экспериментально определенных констант распределения грибных токсинов в системах 1-бутанол – водные растворы сульфата аммония и гидрофосфата калия и 2-пропанол – водные растворы сульфата аммония и гидрофосфата калия были разработаны методики экстракционной пробоподготовки для последующего обнаружения аманитиновых (α - и β -аманитина) и фаллоидиновых (фаллоидина и фаллацидина) токсинов в грибном материале и моче человека. Методика позволяет определять токсины в моче с ПКО, равным 1 нг/мл.

Подготовленные по описанным в работе процедурам пробы являются достаточно чистыми и могут быть проанализированы как на ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектором типа «тройной квадруполь», так и на УЭЖХ с масс-спектрометрическим детектором высокого разрешения.

Библиографические ссылки

1. Ward J, Kapadia K, Brush E, Salhanick SD. Amatoxin poisoning: case reports and review of current therapies. *Journal of Emergency Medicine*. 2013;44(1):116–121. DOI: 10.1016/j.jemermed.2012.02.020.
2. Мусселиус СГ, Рык АА. *Отравления грибами*. Москва: Миклош; 2002. 324 с.
3. Garcia J, Costa VM, Carvalho A, Baptista P, Guedes de Pinho, de Lourdes Bastos M, et al. Amanita phalloides poisoning: mechanisms of toxicity and treatment. *Food and Chemical Toxicology*. 2015;86:41–55. DOI: 10.1016/j.fct.2015.09.008.
4. Flament E, Guitton J, Gaulier J-M, Gaillard Y. Human poisoning from poisonous higher fungi: focus on analytical toxicology and case reports in forensic toxicology. *Pharmaceuticals*. 2020;13(12):454. DOI: 10.3390/ph13120454.
5. Wong JH. Fungal toxins. In: Kastin AJ, editor. *Handbook of biologically active peptides*. 2nd edition. [S. l.]: Elsevier; 2013. p. 166–168. DOI: 10.1016/B978-0-12-385095-9.00025-7.
6. Baumann K, Muentner H, Faulstich. Identification of structural features involved in binding of α -amanitin to a monoclonal antibody. *Biochemistry*. 1993;32(15):4043–4050. DOI: 10.1021/bi00066a027.
7. Vetter J. Toxins of *Amanita phalloides*. *Toxicon*. 1998;36(1):13–24. DOI: 10.1016/S0041-0101(97)00074-3.
8. Wong JH, Ng TB. Toxins from Basidiomycete fungi (mushroom): amatoxins, phallotoxins, and virotoxins. In: Kastin AJ, editor. *Handbook of biologically active peptides*. [S. l.]: Elsevier; 2006. p. 131–135. DOI: 10.1016/B978-012369442-3/50023-4.
9. Bever CS, Hnasko RM, Cheng LW, Stanker LH. A rapid extraction method combined with a monoclonal antibody-based immunoassay for the detection of amatoxins. *Toxins*. 2019;11(12):724. DOI: 10.3390/toxins11120724.

10. Wieland T, Faulstich H, Amatoxins, phallotoxins, phallolysin, and antamanide: the biologically active components of poisonous *Amanita* mushrooms. *CRC Critical Reviews in Biochemistry*. 1978;5(3):185–260. DOI: 10.3109/10409237809149870.
11. Enjalbert F, Gallion C, Jehl F, Monteil H, Faulstich H. Simultaneous assay for amatoxins and phallotoxins in *Amanita phalloides* Fr. by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1992;598(2):227–236.
12. Tanahashi M, Kaneko R, Hirata Y, Hamajima M, Arinobu T, Ogawa T, et al. Simple analysis of α -amanitin and β -amanitin in human plasma by liquid chromatography-mass spectrometry. *Forensic Toxicology*. 2010;28(2):110–114.
13. Nomura M, Suzuki Y, Kaneko R, Ogawa T, Hattori H, Seno H, et al. Simple and rapid analysis of amatoxins using UPLC-MS-MS. *Forensic Toxicology*. 2012;30(2):185–192.
14. Ali Ahmed WH, Gonmori K, Suzuki M, Watanabe K, Suzuki O. Simultaneous analysis of α -amanitin, β -amanitin, and phalloidin in toxic mushrooms by liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Toxicology*. 2010;28(2):69–76.
15. Yoshioka N, Akamatsu S, Mitsuhashi T, Todo C, Asano M, Ueno Y. A simple method for the simultaneous determination of mushroom toxins by liquid chromatography – time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Toxicology*. 2014;32(1):89–96.
16. Zhang S, Zhao Y, Li H, Zhou S, Chen D, Zhan Y, et al. A simple and high-throughput analysis of amatoxins and phallotoxins in human plasma, serum and urine using UPLC-MS/MS combined with PRiME HLB μ -elution platform. *Toxins*. 2016 May 4;8(5):128. DOI: 10.3390/toxins8050128.
17. Vujović M, Ilić I, Kilibarda V. Determination of Mushroom toxin alpha-amanitin in serum by liquid chromatography – mass spectrometry after solid-phase extraction. *Acta Medica Medianae*. 2015;54(1):12–19. DOI: 10.5633/amm.2015.0102.
18. Заяц МФ. Новые подходы в применении экстракции при определении микроколичеств пестицидов в сельскохозяйственной продукции и объектах окружающей среды хроматографическими методами. Минск: БГУ; 2019. 355 с.

References

1. Ward J, Kapadia K, Brush E, Salhanick SD. Amatoxin poisoning: case reports and review of current therapies. *Journal of Emergency Medicine*. 2013;44(1):116–121. DOI: 10.1016/j.jemermed.2012.02.020.
2. Musselius SG, Ryk AA. *Otravleniya gribami* [Mushroom poisoning]. Moscow: Miklosh; 2002. 324 p. Russian.
3. Garcia J, Costa VM, Carvalho A, Baptista P, Guedes de Pinho, de Lourdes Bastos M, et al. Amanita phalloides poisoning: mechanisms of toxicity and treatment. *Food and Chemical Toxicology*. 2015;86:41–55. DOI: 10.1016/j.fct.2015.09.008.
4. Flament E, Guitton J, Gaulier J-M, Gaillard Y. Human poisoning from poisonous higher fungi: focus on analytical toxicology and case reports in forensic toxicology. *Pharmaceuticals*. 2020;13(12):454. DOI: 10.3390/ph13120454.
5. Wong JH. Fungal toxins. In: Kastin AJ, editor. *Handbook of biologically active peptides*. 2nd edition. [S. l.]: Elsevier; 2013. p. 166–168. DOI: 10.1016/B978-0-12-385095-9.00025-7.
6. Baumann K, Muentner H, Faulstich. Identification of structural features involved in binding of α -amanitin to a monoclonal antibody. *Biochemistry*. 1993;32(15):4043–4050. DOI: 10.1021/bi00066a027.
7. Vetter J. Toxins of *Amanita phalloides*. *Toxicon*. 1998;36(1):13–24. DOI: 10.1016/S0041-0101(97)00074-3.
8. Wong JH, Ng TB. Toxins from Basidiomycete fungi (mushroom): amatoxins, phallotoxins, and virotoxins. In: Kastin AJ, editor. *Handbook of biologically active peptides*. [S. l.]: Elsevier; 2006. p. 131–135. DOI: 10.1016/B978-012369442-3/50023-4.
9. Bever CS, Hnasko RM, Cheng LW, Stanker LH. A rapid extraction method combined with a monoclonal antibody-based immunoassay for the detection of amatoxins. *Toxins*. 2019;11(12):724. DOI: 10.3390/toxins11120724.
10. Wieland T, Faulstich H, Amatoxins, phallotoxins, phallolysin, and antamanide: the biologically active components of poisonous *Amanita* mushrooms. *CRC Critical Reviews in Biochemistry*. 1978;5(3):185–260. DOI: 10.3109/10409237809149870.
11. Enjalbert F, Gallion C, Jehl F, Monteil H, Faulstich H. Simultaneous assay for amatoxins and phallotoxins in *Amanita phalloides* Fr. by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 1992;598(2):227–236.
12. Tanahashi M, Kaneko R, Hirata Y, Hamajima M, Arinobu T, Ogawa T, et al. Simple analysis of α -amanitin and β -amanitin in human plasma by liquid chromatography-mass spectrometry. *Forensic Toxicology*. 2010;28(2):110–114.
13. Nomura M, Suzuki Y, Kaneko R, Ogawa T, Hattori H, Seno H, et al. Simple and rapid analysis of amatoxins using UPLC-MS-MS. *Forensic Toxicology*. 2012;30(2):185–192.
14. Ali Ahmed WH, Gonmori K, Suzuki M, Watanabe K, Suzuki O. Simultaneous analysis of α -amanitin, β -amanitin, and phalloidin in toxic mushrooms by liquid chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Toxicology*. 2010;28(2):69–76.
15. Yoshioka N, Akamatsu S, Mitsuhashi T, Todo C, Asano M, Ueno Y. A simple method for the simultaneous determination of mushroom toxins by liquid chromatography – time-of-flight mass spectrometry. *Forensic Toxicology*. 2014;32(1):89–96.
16. Zhang S, Zhao Y, Li H, Zhou S, Chen D, Zhan Y, et al. A simple and high-throughput analysis of amatoxins and phallotoxins in human plasma, serum and urine using UPLC-MS/MS combined with PRiME HLB μ -elution platform. *Toxins*. 2016 May 4;8(5):128. DOI: 10.3390/toxins8050128.
17. Vujović M, Ilić I, Kilibarda V. Determination of Mushroom toxin alpha-amanitin in serum by liquid chromatography – mass spectrometry after solid-phase extraction. *Acta Medica Medianae*. 2015;54(1):12–19. DOI: 10.5633/amm.2015.0102.
18. Zayats MF. *Novye podkhody v primenenii ekstraktsii pri opredelenii mikrokolichestv pestitsidov v sel'skokhozyaystvennoi produkcii i ob'ektakh okruzhayushchei sredy khromatograficheskimi metodami* [New approaches in the application of extraction in the determination of microquantities of pesticides in agricultural products and environmental objects by chromatographic methods]. Minsk: Belarusian State University; 2019. 355 p. Russian.

Получена 12.10.2022 / принята 22.12.2022.
Received 12.10.2022 / accepted 22.12.2022.

УДК 54.062+543.544(33+7.087.9)+543.613.3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Л. Н. СОБОЛЕНКО¹⁾, С. В. ЧЕРЕПИЦА¹⁾, С. Н. СЫТОВА¹⁾,
А. Н. КОВАЛЕНКО¹⁾, Д. В. ЮШКЕВИЧ¹⁾, М. Ф. ЗАЯЦ²⁾,
В. В. ЕГОРОВ^{2), 3)}, С. М. ЛЕЩЁВ²⁾, И. В. МЕЛЬСИТОВА²⁾

¹⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Образец цитирования:

Соболенко ЛН, Черепица СВ, Сытова СН, Коваленко АН, Юшкевич ДВ, Заяц МФ, Егоров ВВ, Лещёв СМ, Мельситова ИВ. Экспериментальное исследование эффективности газохроматографических методов определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:68–81. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-68-81>

For citation:

Sabalenska LN, Charapitsa SV, Sytova SN, Kavalenka AN, Yushkevitch DV, Zajats MF, Egorov VV, Leschev SM, Melsitava IV. Experimental study of the efficiency of gas chromatographic methods for determination of volatile compounds in alcohol products. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:68–81. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-68-81>

Авторы:

Лидия Николаевна Соболенко – младший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.

Сергей Вячеславович Черепица – кандидат физико-математических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.

Светлана Николаевна Сытова – кандидат физико-математических наук, доцент; заведующий лабораторией аналитических исследований.

Антон Николаевич Коваленко – старший научный сотрудник лаборатории аналитических исследований.

Даниил Вадимович Юшкевич – лаборант лаборатории аналитических исследований.

Михаил Федорович Заяц – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета²⁾, главный научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования³⁾.

Сергей Михайлович Лещёв – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Инна Владимировна Мельситова – кандидат химических наук; доцент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Lidziya N. Sabalenka, junior researcher at the laboratory of analytical research.

lidia.sobolenko@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5066-7194>

Siarhei V. Charapitsa, PhD (physics and mathematics), docent; leading researcher at the laboratory of analytical research.

siarhei.charapitsa@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-9657-1948>

Svetlana N. Sytova, PhD (physics and mathematics), docent; head of the laboratory of analytical research.

s_sytova@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2476-9979>

Anton N. Kavalenka, senior researcher at the laboratory of analytical research.

anton@inp.bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-0320-2092>

Daniil V. Yushkevitch, laboratory assistant at the laboratory of analytical research.

yushkevitchdv@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3237-6179>

Mikhail F. Zajats, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

zayats@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Vladimir V. Egorov, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry^b, and chief researcher at the laboratory of physico-chemical methods of investigation^c.

egorvv@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-9414-0423>

Sergey M. Leschev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leschev.sergey54@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Ina V. Melsitava, PhD (chemistry); associate professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

melsitava@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0003-0930-8530>

Представлены результаты экспериментальных исследований эффективности применения метода внешнего и методов внутреннего стандарта для анализа алкогольных продуктов. Указанные методы базируются на хроматографическом разделении в капиллярной колонке 10 летучих компонентов и последующем их детектировании пламенно-ионизационным детектором. На основе полученных экспериментальных данных для метода внешнего стандарта, традиционного и модифицированного методов внутреннего стандарта рассчитаны их главные метрологические характеристики: пределы обнаружения, пределы количественного определения, линейность, повторяемость, промежуточная прецизионность и правильность результатов. Сравнение методов выполнено на 25 матрицах алкогольных продуктов с объемной долей этанола от 6,5 до 70,0 %.

Ключевые слова: алкогольная продукция; газовая хроматография; внутренний стандарт; абсолютная калибровка.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках государственной программы научных исследований «Конвергенция-2025» (задание 3.4.04 «Разработка новых методов прецизионного определения качественного и количественного состава широкого спектра многокомпонентных матриц для биотехнологии, в том числе фармацевтической и пищевой промышленности»).

EXPERIMENTAL STUDY OF THE EFFICIENCY OF GAS CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR DETERMINATION OF VOLATILE COMPOUNDS IN ALCOHOL PRODUCTS

L. N. SABALENKA^a, S. V. CHARAPITSA^a, S. N. SYTOVA^a,
A. N. KAVALENKA^a, D. V. YUSHKEVITCH^a, M. F. ZAJATS^b,
V. V. EGOROV^{b,c}, S. M. LESCHEV^b, I. V. MELSITAVA^b

^aInstitute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: L. N. Sabalenka (lidia.sobolenko@gmail.com)

The results of an experimental study of the efficiency of external and internal standard methods for the analysis of alcohol products based on the chromatographic separation of 10 volatile compounds on a capillary column and their following detection with a flame ionisation detector are presented. Based on the experimental data obtained for the external standard method, traditional and modified internal standard methods their main metrological characteristics: limits of detection, limits of quantification, linearity, repeatability, intermediate precision, and correctness of results were calculated. Methods were compared on 25 matrices of alcohol products with a volume fraction of ethanol in the range of 6.5 to 70.0 %.

Keywords: alcohol products; gas chromatography; internal standard; external standard.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus within the state programme of scientific research «Convergence-2025» (assignment 3.4.04 «Development of new methods for precision determination of the qualitative and quantitative composition of a wide range of multicomponent matrices for biotechnology, including the pharmaceutical and food industries»).

Введение

Одним из наиболее важных показателей качества и безопасности алкогольной продукции является количественное содержание летучих компонентов, которые образуются вместе с этанолом при брожении, перегонке и созревании спиртных напитков.

Согласно техническим нормативным правовым актам¹ основными подконтрольными летучими компонентами алкогольной продукции являются альдегиды (ацетальдегид и фурфуральдегид), ацеталь,

¹О техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» (ТР ЕАЭС 047/2018) : решение Совета Евраз. экон. комис., 5 дек. 2018 г., № 98 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=F91800410> (дата обращения: 24.11.2022) ; ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Введ. 01.07.2013. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. 150 с. ; Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022) ; Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-viniculatural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-viniculatural origin (OIV-MA-BS-14 : R2009) // Int. Organisation Vine and Wine [Electronic resource]. 2009. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (date of access: 24.11.2022) ; European Union (2008) Regulation (EC) No. 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No. 1576/89 [Electronic resource] // Off. J. Eur. Union. 2008. Vol. 51. P. 16–54. URL: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (date of access: 24.11.2022).

сложные эфиры (этилацетат, изоамилацетат, изобутилацетат, этиллактат, этилоктаноат и др.), спирты (метанол, пропан-1-ол, пропан-2-ол, бутан-1-ол, бутан-2-ол, 2-метилпропан-1-ол, 2-метилбутан-1-ол, 3-метилбутан-1-ол, гексан-1-ол, 2-фенилэтанол и др.). Качественный и количественный анализ этих летучих компонентов в алкогольном напитке позволяет подтвердить его качество, безопасность и подлинность.

Наиболее распространенными методами определения концентрации летучих соединений в алкогольных напитках являются газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) и газовая хромато-масс-спектрометрия. Возможности ГХ-ПИД изучаются уже много лет [1–4], а сам метод широко используется во многих странах². Количественные расчеты в ГХ-ПИД, как правило, проводят с применением метода внутреннего стандарта [1–3] или метода внешнего стандарта [4], реже – метода стандартных добавок [5], который используют для проверки правильности полученных результатов и оценки матричного эффекта [6]. В странах СНГ для определения концентрации летучих компонентов в алкогольной продукции обычно применяется метод внешнего стандарта³.

В соответствии с серией стандартов СТБ ИСО 5725 к главным метрологическим характеристикам метода относятся повторяемость, воспроизводимость (при межлабораторных испытаниях), промежуточная прецизионность (при внутрिलाбораторном эксперименте) и правильность. Основными факторами, влияющими на данные характеристики, являются стабильность работы хроматографической системы (постоянство объема дозирования пробы, воспроизводимость устанавливаемых величин температур нагреваемых зон и величин газовых потоков) и наличие матричного эффекта. Метод внешнего стандарта и метод стандартных добавок во многом зависят от недостаточной воспроизводимости дозирования. Кроме того, метод стандартных добавок сопряжен с разбавлением исходного образца и изменением его матричного состава. Таким образом, все эти методы имеют ряд недостатков, оказывающих воздействие на точность и достоверность окончательных результатов анализа [6]. Среди вышеперечисленных методов наиболее предпочтительным является метод внутреннего стандарта, использование которого позволяет нивелировать влияние нестабильности хроматографической системы и матричного эффекта.

Согласно требованиям законодательных актов⁴ конечные концентрации анализируемых летучих компонентов должны быть выражены в виде отношения массы летучего компонента (в граммах или миллиграммах) к объему этанола (в литрах или гектолитрах), входящего в состав образца. Для этого необходимо предварительно установить объемное содержание этилового спирта в анализируемой пробе (крепость), которое, как правило, определяют пикнометрическим методом. Указанная процедура является еще одним источником неопределенности конечных результатов анализа.

²Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022) ; Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin (OIV-MA-BS-14 : R2009) // Int. Organisation Vine and Wine [Electronic resource]. 2009. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (date of access: 24.11.2022) ; European Union (2008) Regulation (EC) No. 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No. 1576/89 [Electronic resource] // Off. J. Eur. Union. 2008. Vol. 51. P. 16–54. URL: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (date of access: 24.11.2022) ; GB/T 11858-2008. Vodka. Introd. 01.06.2009. Beijing : China Res. Inst. Food and Fermentation Ind. 2008. 21 p. ; IS 3752-2005. Alcoholic drinks – methods of test. Introd. 01.07.2005. Delhi : Bureau of Indian Standards, 2008. 19 p. ; AOAC 972.11-1973. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method // AOAC [Electronic resource]. 2005. URL: <http://www.eoma.aoc.org/methods/info.asp?ID=760> (date of access: 24.11.2022).

³СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.11.2002. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. 21 с. ; ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.07.2014. М. : Стандартинформ, 2014. 16 с. ; ГОСТ 33833-2016. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Введ. 14.09.2016. М. : Стандартинформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ 33834-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. Введ. 01.01.2018. М. : Стандартинформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ Р 51999-2002. Спирт этиловый технический синтетический ректифицированный и денатурированный. Технические условия. Введ. 01.01.2004. М. : Стандартинформ, 2018. 28 с.

⁴О техническом регламенте Евразийского экономического союза «О безопасности алкогольной продукции» (ТР ЕАЭС 047/2018) : решение Совета Евраз. экон. комис., 5 дек. 2018 г., № 98 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=3871&p0=F91800410> (дата обращения: 24.11.2022) ; ТР ТС 021/2011. О безопасности пищевой продукции. Введ. 01.07.2013. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. 150 с. ; European Union (2008) Regulation (EC) No. 110/2008 of the European Parliament and of the Council of 15 January 2008 on the definition, description, presentation, labelling and the protection of geographical indications of spirit drinks and repealing Council Regulation (EEC) No. 1576/89 [Electronic resource] // Off. J. Eur. Union. 2008. Vol. 51. P. 16–54. URL: [http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110\(1\)/oj](http://data.europa.eu/eli/reg/2008/110(1)/oj) (date of access: 24.11.2022).

Отмеченные выше недостатки традиционных методов количественного анализа летучих компонентов в алкогольной продукции устраняются при использовании модифицированного метода внутреннего стандарта, представленного в работах [7; 8] и основанного на применении в качестве внутреннего стандарта этанола – базового компонента алкогольных продуктов.

Целью исследования является установление метрологических характеристик метода внешнего стандарта (*external standard*, ES), традиционного метода внутреннего стандарта (*traditional internal standard*, T-IS) и модифицированного метода внутреннего стандарта (*modified internal standard*, M-IS), а также их сопоставительный анализ. Для этого сравнивали значения таких параметров, как пределы обнаружения (*limit of detection*, LOD), пределы количественного определения (*limit of quantification*, LOQ), линейность, повторяемость, промежуточная прецизионность и правильность результатов применяемых методов анализа. Вышеуказанные методы апробировали на широком круге образцов алкогольной продукции.

Материалы и методы исследования

Реактивы. В ходе исследования использовали следующие реактивы: ацетальдегид, этилацетат, ацеталь, метанол, бутан-2-ол, пропан-1-ол, 2-метилпропан-1-ол, бутан-1-ол, 2-метилбутан-1-ол, 3-метилбутан-1-ол, 4-метилпентан-2-ол – с массовой долей основного вещества не менее 99 % и спирт этиловый ректифицированный с объемной долей этанола 96,6 %.

Экспериментальные образцы. Для проведения анализа в пунктах розничной торговли приобрели 25 образцов алкогольной продукции: напиток слабоалкогольный, наливку, байцзю, вермут, ликеры (эмульсионный, десертный со вкусом вишни, десертный со вкусом лимона, крепкий, самбука), настойки (горькая, сладкая), джин, бренди, водку, виски, бурбон, текилу, кальвадос, sake, граппу, спиртной напиток из зернового сырья, сливовицу, ром, цикудию и напиток спиртной крепкий «70°».

Стандартные растворы. Приготовление стандартных растворов выполняли согласно процедуре, описанной в п. 5 ч. III.2 Регламента ЕС № 2870/2000 от 19 декабря 2000 г.⁵ (далее – Регламент ЕС). В качестве вещества внутреннего стандарта для традиционного метода внутреннего стандарта использовали 4-метилпентан-2-ол, для разработанного модифицированного метода внутреннего стандарта – этанол, содержащийся в анализируемом образце. Стандартный раствор С (п. 5.14.3 Регламента ЕС) применяли для выполнения калибровки по методам внутреннего стандарта. Концентрации летучих компонентов в стандартном растворе С составляли 250 мкг/г. В целях проверки правильности выполняемых измерений использовали раствор для контроля качества (п. 5.14.7 Регламента ЕС). Содержание летучих компонентов в контрольном растворе равнялось 250 мкг/г. Стандартные растворы, предназначенные для проверки линейности отклика детектора (п. 5.14.6 Регламента ЕС), применяли, чтобы оценить метрологические характеристики метода внешнего стандарта и методов внутреннего стандарта. Концентрации летучих компонентов в стандартных растворах (п. 5.14.6 Регламента ЕС) составляли 25; 125; 250 и 500 мкг/г.

Пробоподготовка. Пробоподготовку образцов проводили в соответствии с прил. I к Регламенту ЕС. Объемное содержание этилового спирта в экспериментальных образцах определяли пикнометрическим методом (методом А согласно прил. II к Регламенту ЕС). Полученные данные о крепости алкогольных напитков приведены в табл. 1. Внутренний стандарт (для выполнения измерений по традиционному методу внутреннего стандарта) вносили в соответствии с процедурой, описанной в п. 8 ч. III.2 Регламента ЕС.

Хроматографический анализ. Хроматографический анализ выполняли на газовом хроматографе «Кристалл-5000.1» (ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором. Все разделения проводили на капиллярной колонке CP-WAX57CB (*Agilent*, США) с длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,4 мкм. При выполнении анализа выдерживали изотерму при 75 °С в течение 9 мин, далее печь нагревали до 130 °С со скоростью 5 град/мин, затем – до 180 °С со скоростью 10 град/мин. Были установлены следующие параметры: температура испарителя 190 °С, температура детектора 280 °С, сброс 1 : 30. В качестве газа-носителя использовали азот особо чистый. Объем дозируемых проб составил 1,0 мкл. Измерения стандартных растворов и экспериментальных образцов выполняли трижды в условиях повторяемости. Примеры хроматограмм стандартных растворов в логарифмическом масштабе представлены на рисунке.

⁵Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022).

Таблица 1

Заявленные производителем и экспериментально измеренные значения крепости в образцах алкогольных напитков

Table 1

Declared by manufacturer and experimentally obtained values of the strength of the samples of alcohol products

Крепость	Образец				
	Ром	Виски	Бурбон	Бренди	Цикудия
Заявленная крепость, %	40,0	40,0	43,0	40,0	38,0
Измеренная крепость, %	40,03 ± 0,06	39,97 ± 0,06	42,99 ± 0,06	39,98 ± 0,06	37,99 ± 0,06

Крепость	Образец				
	Граппа	Кальвадос	Джин	Водка	Сливовица
Заявленная крепость, %	40,0	40,0	47,0	40,0	45,0
Измеренная крепость, %	40,00 ± 0,06	40,00 ± 0,06	46,96 ± 0,06	39,99 ± 0,06	45,06 ± 0,06

Крепость	Образец				
	Байцзю	Саке	Текила	Вермут	Наливка
Заявленная крепость, %	56,0	14,5	38,0	15,0	18,0
Измеренная крепость, %	56,01 ± 0,06	14,51 ± 0,06	38,07 ± 0,06	15,00 ± 0,06	17,99 ± 0,06

Крепость	Образец				
	Спиртной напиток из зернового сырья	Напиток спиртной крепкий «70°»	Настойка горькая	Слабоалкогольный напиток	Настойка сладкая
Заявленная крепость, %	40,0	69,9	35,0	6,5	25,0
Измеренная крепость, %	39,98 ± 0,06	69,91 ± 0,06	34,99 ± 0,06	6,52 ± 0,06	25,06 ± 0,06

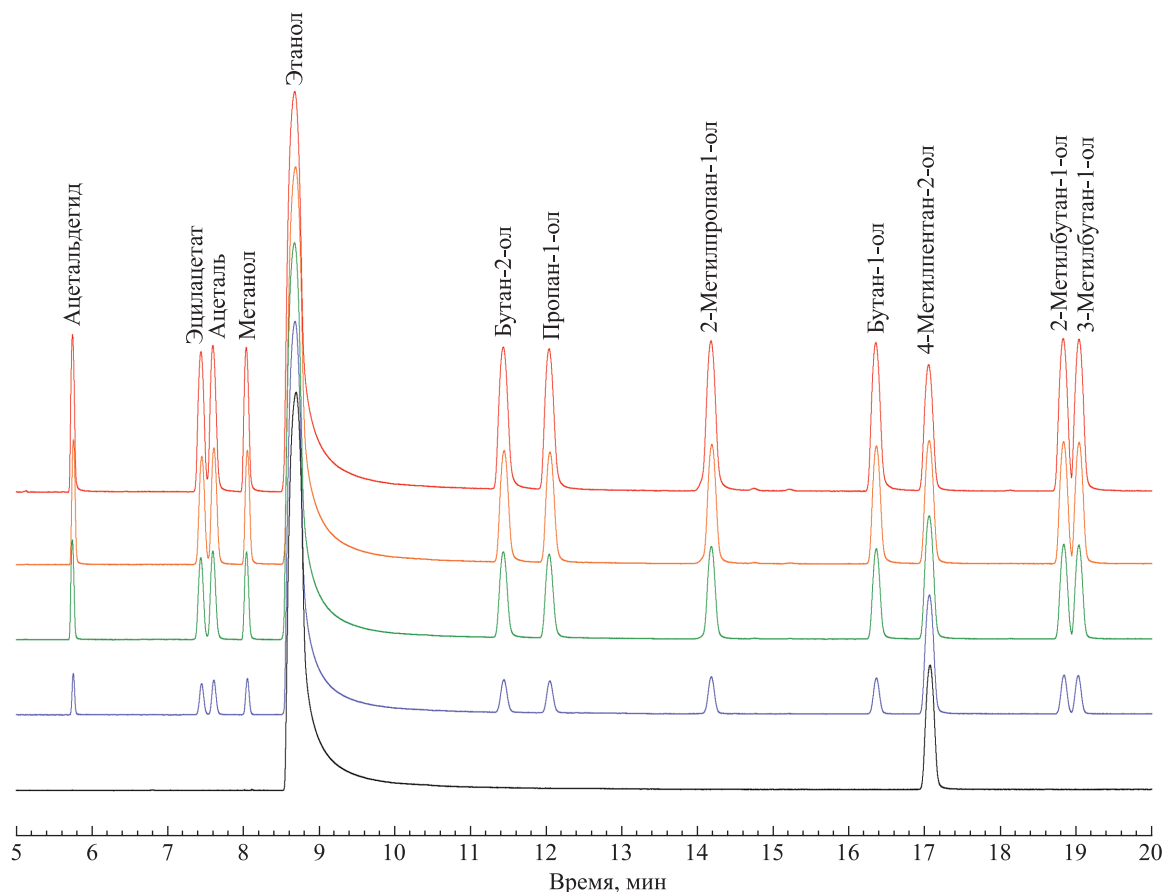
Крепость	Образец				
	Самбука	Эмульсионный ликер	Ликер десертный (лимон)	Ликер десертный (вишня)	Ликер крепкий
Заявленная крепость, %	38,0	17,0	16,0	16,5	35,0
Измеренная крепость, %	37,99 ± 0,06	16,97 ± 0,06	15,97 ± 0,06	16,51 ± 0,06	34,96 ± 0,06

Калибровочные характеристики. Калибровочные характеристики для каждого метода определяли отдельно.

В случае с методом внешнего стандарта соответствующую стандартам стран СНГ⁶ калибровочную характеристику устанавливают методом наименьших квадратов [9]. В настоящем исследовании калибровку методом внешнего стандарта выполняли с применением фактора отклика (*response factor*, RF^{ES}).

Для расчетов использовали данные, полученные при измерении четырех стандартных растворов в условиях повторяемости.

⁶СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.11.2002. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. 21 с. ; ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.07.2014. М. : Стандартиформ, 2014. 16 с. ; ГОСТ 33833-2016. Напитки спиртные. Газохроматографический метод определения объемной доли метилового спирта. Введ. 14.09.2016. М. : Стандартиформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ 33834-2016. Продукция винодельческая и сырье для ее производства. Газохроматографический метод определения массовой концентрации летучих компонентов. Введ. 01.01.2018. М. : Стандартиформ, 2016. 16 с. ; ГОСТ Р 51999-2002. Спирт этиловый технический синтетический ректификованный и денатурированный. Технические условия. Введ. 01.01.2004. М. : Стандартиформ, 2018. 28 с.



Стандартный раствор с примерной концентрацией летучих компонентов:
 — 0 мкг/г — 25 мкг/г — 125 мкг/г — 250 мкг/г — 500 мкг/г

Хроматограммы стандартных растворов в логарифмическом масштабе
 Chromatograms of standard solutions in the logarithmic scale

Фактор отклика детектора на анализируемый компонент (RF_i^{ES} , в мг/(л · пр. ед.)), где пр. ед. – произвольная единица) рассчитывается по следующей формуле:

$$RF_i^{ES} = \frac{\sum_{j,k=1}^{m,n} C_{i,k} A_{i,j,k}}{\sum_{j,k=1}^{m,n} (A_{i,j,k})^2},$$

где $C_{i,k}$ – концентрация i -го летучего компонента в k -м стандартном растворе, мг/л; $A_{i,j,k}$ – отклик детектора на i -й летучий компонент (площадь под пиком i -го летучего компонента), полученный в результате j -го измерения k -го стандартного раствора, пр. ед.; m – количество измеренных стандартных растворов ($m = 4$); n – количество измерений k -го стандартного раствора ($n = 3$).

В случае с традиционным методом внутреннего стандарта применяли метод одноточечной калибровки. Расчеты проводили в соответствии с Регламентом ЕС. Для расчетов использовали данные, полученные в результате измерений стандартного раствора C в условиях повторяемости. В качестве калибровочной характеристики применяли относительный фактор отклика (*relative response factor*, RRF_i^{IS}). Веществом внутреннего стандарта являлся 4-метилпентан-2-ол. Калибровочную характеристику рассчитывали по следующей формуле:

$$RRF_i^{IS} = \frac{C_i(C)}{C_{IS}(C)} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{IS,j}(C)}{A_{i,j}(C)},$$

где $C_i(C)$ и $C_{IS}(C)$ – концентрации i -го летучего компонента и вещества внутреннего стандарта (4-метилпентан-2-ола) в стандартном растворе C соответственно, мкг/г; $A_{i,j}(C)$ и $A_{IS,j}(C)$ – отклики

детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (площадь под пиком) соответственно, полученные в результате j -го измерения стандартного раствора C , пр. ед.; 3 – количество измерений стандартного раствора C .

В случае с разработанным модифицированным методом внутреннего стандарта также применяли метод одноточечной калибровки. Для расчетов использовали результаты измерений стандартного раствора C в условиях повторяемости. Веществом внутреннего стандарта являлся этанол. Калибровочную характеристику рассчитывали по следующей формуле:

$$\text{RRF}_i^{\text{Eth}} = \frac{C_i^*(C)}{C_{\text{Eth}}(C)} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{\text{Eth},j}(C)}{A_{i,j}(C)},$$

где $C_i^*(C)$ и $C_{\text{Eth}}(C)$ – концентрации i -го летучего компонента и вещества внутреннего стандарта (этанола) в стандартном растворе C соответственно, мг/л безводного спирта; $A_{i,j}(C)$ и $A_{\text{Eth},j}(C)$ – отклики детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (этанол) (площадь под пиком) соответственно, полученные в результате j -го измерения стандартного раствора C в условиях повторяемости, пр. ед.; 3 – количество измерений стандартного раствора C . (Здесь и далее верхний индекс Eth обозначает метод с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта.)

Концентрация этанола C_{Eth} в любом этанолсодержащем растворе, выраженная в виде отношения массы этанола к объему этанола в пробе, является постоянной величиной и равняется плотности безводного этанола ($\rho_{\text{Eth}} = 0,78927$ г/мл) [10].

Расчет концентрации летучих компонентов. Расчет концентрации летучих компонентов для каждого метода проводили согласно требованиям соответствующих методов анализа⁷.

В случае с методом внешнего стандарта концентрацию i -го летучего компонента в исследуемом образце рассчитывали по формуле

$$C_i^{\text{ES}}(\text{O}) = \text{RF}_i^{\text{ES}} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 A_{i,j}(\text{O}),$$

где $A_{i,j}(\text{O})$ – отклик детектора на i -й летучий компонент (площадь под пиком i -го летучего компонента), полученный в результате j -го измерения образца, пр. ед.; 3 – количество измерений образца.

Для расчета концентрации i -го летучего компонента (в мг/л безводного спирта) использовали формулу

$$C_i^{*\text{ES}}(\text{O}) = \frac{C_i^{\text{ES}}(\text{O})}{S_{\text{Eth}}(\text{O})} \cdot 100,$$

где $S_{\text{Eth}}(\text{O})$ – экспериментально установленная крепость образца, %.

В случае с традиционным методом внутреннего стандарта концентрацию i -го летучего компонента рассчитывали по формуле

$$C_i^{\text{IS}}(\text{O}) = \frac{M_{\text{IS}}}{M_{\text{O}}} \cdot C_{\text{IS}}(\text{IS}) \cdot \text{RRF}_i^{\text{IS}} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{i,j}(\text{O})}{A_{\text{IS},j}(\text{O})},$$

где M_{IS} – масса исходного раствора внутреннего стандарта, добавленного к пробе, г; M_{O} – масса образца, г; $C_{\text{IS}}(\text{IS})$ – концентрация вещества внутреннего стандарта в его исходном растворе, мкг/г; $A_{i,j}(\text{O})$ и $A_{\text{IS},j}(\text{O})$ – отклики детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (площади под пиком i -го летучего компонента и вещества внутреннего стандарта) соответственно, полученные в результате j -го измерения образца, пр. ед.; 3 – количество измерений образца.

⁷Commission Regulation (EC) No. 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks [Electronic resource] // Off. J. Eur. Communities. 2000. Vol. 43. P. 20–46. URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2000/2870/oj> (date of access: 24.11.2022); Compendium of international methods of analysis of spirituous beverages of viti-vinicultural origin. Determination of the principal volatile substances of spirit drinks of viti-vinicultural origin (OIV-MA-BS-14 : R2009) // Int. Organisation Vine and Wine [Electronic resource]. 2009. URL: <http://www.oiv.int/public/medias/2674/oiv-ma-bs-14.pdf> (date of access: 24.11.2022); СТБ ГОСТ Р 51698-2001. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.11.2002. Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2006. 21 с.; ГОСТ 30536-2013. Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. Введ. 01.07.2014. М. : Стандартинформ, 2014. 16 с.

В целях получения концентрации i -го летучего компонента (в г/г безводного спирта) использовали формулу

$$C_i^{*IS}(O) = \frac{C_i^{IS}(O) \cdot \rho(O) \cdot 10}{S_{Eth}(O) \cdot 1000},$$

где $\rho(O)$ – экспериментально установленная плотность образца, кг/м³.

В случае с модифицированным методом внутреннего стандарта концентрацию i -го летучего компонента (в мг/г безводного спирта) рассчитывали по формуле

$$C_i^{*Eth}(O) = \rho_{Eth} \cdot RR_{Fi}^{Eth} \cdot \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \frac{A_{i,j}(O)}{A_{Eth,j}(O)},$$

где $A_{i,j}(O)$ и $A_{Eth,j}(O)$ – отклики детектора на i -й летучий компонент и на вещество внутреннего стандарта (этанол) (площади под пиком i -го летучего компонента и этанола) соответственно, полученные в результате j -го измерения образца, пр. ед.; ρ_{Eth} – плотность безводного этанола, мг/л; 3 – количество измерений образца.

Валидация методов. Валидацию методов выполняли в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [11], Международного совета по гармонизации [12], Ассоциации официальных химиков-аналитиков [13] и Руководством Европейского общества по аналитической химии [14].

Для оценки линейности использовали коэффициент аппроксимации R^2 , который определяли из калибровочного графика в случае с методом внешнего стандарта и из графиков линейности в случае с методами внутреннего стандарта. При построении графиков линейности для методов внутреннего стандарта по оси абсцисс откладывали отношение концентрации i -го летучего компонента к концентрации вещества внутреннего стандарта, а по оси ординат – отношение отклика детектора на i -й летучий компонент к отклику детектора на вещество внутреннего стандарта.

Пределы обнаружения и пределы количественного определения оценивали в соответствии с п. 6.2 Руководства Европейского общества по аналитической химии [14]. Для определения пределов обнаружения и пределов количественного определения выполняли 12 измерений (по три измерения каждый день на протяжении четырех дней исследования) раствора с наименьшей концентрацией летучих компонентов (25 мкг/г) согласно рекомендациям Международного совета по гармонизации [12].

Прецизионность методов оценивали по значениям параметров повторяемости и промежуточной прецизионности в соответствии с рекомендациями Международного совета по гармонизации [12]. Воспроизводимость в рамках исследования не рассматривали, так как валидацию методов выполняли в одной лаборатории. Повторяемость рассчитывали как относительное стандартное отклонение (ОСКО) концентраций, полученных в условиях повторяемости⁸ для трех последовательных измерений стандартных растворов (приготовленных согласно требованиям п. 5.14.6 Регламента ЕС). Промежуточную прецизионность определяли как ОСКО концентраций, полученных в условиях промежуточной прецизионности⁹ для девяти измерений стандартных растворов (приготовленных в соответствии с п. 5.14.6 Регламента ЕС) (по три измерения раствора каждый день на протяжении трех дней исследования). Факторами промежуточной прецизионности были время измерений и оператор.

Правильность методов исследовали на четырех уровнях концентраций летучих компонентов в стандартных растворах (приготовленных согласно требованиям п. 5.14.6 Регламента ЕС) в соответствии с рекомендациями Международного совета по гармонизации [12] и оценивали по значениям параметра Recovery (в %), который рассчитывали по формуле

$$\text{Recovery}_i = \frac{C_i}{\mu_i} \cdot 100,$$

где C_i и μ_i – экспериментально полученные и установленные гравиметрическим методом по процедуре приготовления (истинные) концентрации i -го летучего компонента соответственно, в мг/л в случае с методом внешнего стандарта, в мкг/г в случае с традиционным методом внутреннего стандарта, в мг/л безводного спирта в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта.

⁸СТБ ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Общие принципы и определения. Введ. 01.07.2003. Минск : Госстандарт, 2003. 28 с.

⁹Там же.

Сравнение результатов. Сравнение результатов, полученных по трем исследованным методам, при уровне значимости 0,05 выполняли с использованием парного двухвыборочного *t*-теста Стьюдента и однофакторного дисперсионного анализа [15].

Результаты исследования и их обсуждение

Калибровочные характеристики, установленные для метода внешнего стандарта и методов внутренних стандартов, представлены в табл. 2.

Параметр линейности всех трех методов имел значения $R^2 > 0,998$. Однако по сравнению с методом внешнего стандарта методы внутреннего стандарта демонстрируют более высокие значения параметра линейности (см. табл. 2).

Значения пределов обнаружения и пределов количественного определения, полученные для методов внутреннего стандарта, более низкие, чем значения пределов обнаружения и пределов количественного определения, полученные для метода внешнего стандарта. В целях упрощения представления данных пределы привели к одной размерности – мкг/г (см. табл. 2).

Результаты оценки прецизионности и правильности исследованных методов представлены в табл. 3. Контроль правильности получаемых результатов выполняли после серии измерений каждого 10-го образца. В ходе контроля правильности использовали раствор для контроля качества (приготовленный в соответствии с п. 5.14.7 Регламента ЕС). Во всех случаях параметр Recovery находился в диапазоне от 90 до 110 %.

Значения параметра повторяемости (при числе измерений $n = 3$) составляли от 0,2 до 2,2 % в случае с традиционным методом внутреннего стандарта, от 0,1 до 4,8 % в случае с методом внешнего стандарта и от 0,1 до 1,4 % в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта.

В случае с традиционным методом внутреннего стандарта значения промежуточной прецизионности (при числе измерений $n = 9$) варьировались от 0,7 до 2,5 %, в случае с методом внешнего стандарта – от 5,8 до 7,9 %, в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта – от 0,2 до 1,7 %. В целом значения стандартного отклонения, полученные по разработанному методу, ниже, чем значения стандартного отклонения, полученные традиционным методом внутреннего стандарта и методом внешнего стандарта.

Значения параметра Recovery (для общего числа измерений $n = 9$) варьировались от 99,0 до 102,2 % в случае с традиционным методом внутреннего стандарта, от 93,2 до 97,6 % в случае с методом внешнего стандарта и от 98,9 до 101,2 % в случае с модифицированным методом внутреннего стандарта. Полученные результаты полностью соответствуют требованиям Руководства Ассоциации официальных химиков-аналитиков [13] и не превышают допустимого значения отклонения на ± 10 %.

Результаты выполненных измерений концентраций летучих компонентов в алкогольной продукции показаны в табл. 4. Для упрощения представления данных концентрации летучих компонентов приведены к одной размерности – мг/л безводного спирта.

Наиболее распространенными летучими компонентами, обнаруженными во всех исследованных образцах, являются ацетальдегид и метанол (в 25 образцах из 25). Этилацетат, ацеталь и пропан-1-ол присутствовали в 18 образцах, 2-метилпропан-1-ол и 3-метилбутан-1-ол – в 16, 2-метилбутан-1-ол – в 15, бутан-1-ол – в 12, бутан-2-ол – в 7 образцах. Все 10 исследованных летучих компонентов были обнаружены в 6 алкогольных напитках: роме, граппе, кальвадосе, бренди, байцзю и сливовице. Такие алкогольные напитки, как спиртной напиток из зернового сырья, виски, бурбон, цикудия, текила и sake, содержали 9 летучих компонентов (т. е. все летучие компоненты, кроме бутан-2-ола). В остальных пробах присутствовали от 2 до 8 летучих компонентов.

Статистический анализ результатов, полученных с использованием традиционного метода внутреннего стандарта, модифицированного метода внутреннего стандарта, парного двухвыборочного *t*-теста Стьюдента и однофакторного дисперсионного анализа [15], подтвердил, что разница между полученными результатами незначима при уровне достоверности 0,05. В то же время результаты, полученные методом внешнего стандарта и обоими методами внутреннего стандарта, при уровне достоверности 0,05 статистически значимо различаются.

Необходимо отметить, что при установлении реального значения крепости образца использование процедуры, предусмотренной для выполнения анализа традиционными методами, увеличивает время проведения исследования и накладывает ограничения на минимальный объем анализируемой пробы.

Таблица 2

Калибровочные коэффициенты, параметры линейности, значения LOD и LOQ для летучих компонентов в стандартных растворах, полученные по исследованным методам

Table 2

Calibration coefficients, linearity, LOD and LOQ, obtained for standard solutions using investigated methods

Компонент	Аналитический диапазон, мкг/г	Метод анализа											
		T-IS				M-IS				ES			
		RRF ^{IS}	R ²	LOD, мкг/г	LOQ, мкг/г	RRF ^{ES}	R ²	LOD, мкг/г	LOQ, мкг/г	RRF ^{ES} , мг/(л · пр. ед.)	R ²	LOD, мкг/г	LOQ, мкг/г
Ацетальдегид	24,7–489	2,241	0,99952	0,46	1,54	1,296	0,99969	0,31	1,02	50,2	0,99920	1,38	4,61
Этилацетат	24,4–490	1,946	0,99965	0,32	1,08	1,126	0,99967	0,34	1,12	44,0	0,99919	1,17	3,90
Ацеталь	24,4–489	1,652	0,99980	0,43	1,45	0,956	0,99999	0,33	1,09	37,6	0,99885	1,21	4,02
Метанол	27,8–493	2,154	0,99984	0,42	1,41	1,246	0,99999	0,21	0,69	48,9	0,99889	1,52	5,05
Бутан-2-ол	24,5–491	1,154	0,99989	0,35	1,16	0,667	0,99990	0,20	0,66	25,9	0,99906	1,37	4,58
Пропан-1-ол	24,5–491	1,210	0,99982	0,34	1,12	0,700	0,99995	0,16	0,52	27,2	0,99896	1,36	4,54
2-Метилпропан-1-ол	24,4–489	1,002	0,99989	0,31	1,03	0,579	0,99992	0,21	0,70	22,5	0,99908	1,23	4,12
Бутан-1-ол	24,5–491	1,101	0,99978	0,33	1,09	0,637	0,99996	0,24	0,78	24,7	0,99892	1,36	4,52
2-Метилбутан-1-ол	24,5–491	1,003	0,99979	0,37	1,24	0,580	0,99996	0,27	0,91	22,4	0,99891	1,44	4,80
3-Метилбутан-1-ол	24,5–492	1,019	0,99982	0,34	1,12	0,589	0,99995	0,28	0,92	22,8	0,99894	1,46	4,88

Таблица 3

Результаты оценки прецизионности и правильности исследованных методов

Table 3

The results of the estimation of precision and trueness for the investigated methods

Компонент	Повторяемость, %												Промежуточная прецизионность, %				Правильность (Recovery), %										
	T-IS			M-IS			ES			T-IS			M-IS			ES			T-IS			M-IS			ES		
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES			
Ацетальдегид	0,6–2,2	0,4–1,4	1,1–4,6	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	1,2–2,5	0,9–1,6	6,5–7,9	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4	100,0–101,6	99,6–100,6	93,2–95,4			
Этилацетат	0,5–1,4	0,3–0,7	1,2–4,0	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	1,4–2,4	0,8–1,7	5,9–7,9	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7	99,0–100,7	98,9–99,8	93,5–96,7			
Ацеталь	0,4–1,2	0,1–0,9	1,4–4,6	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	0,8–2,2	0,2–1,7	5,8–7,8	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6	99,8–100,8	99,6–100,0	94,3–97,6			
Метанол	0,2–1,3	0,3–1,1	0,5–4,1	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	1,0–1,8	0,3–0,9	6,7–7,5	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0	100,6–101,5	100,2–100,7	94,0–97,0			
Бутан-2-ол	0,3–1,4	0,2–1,0	0,7–4,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	0,8–1,9	0,4–1,1	6,3–7,8	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1	100,4–102,1	100,2–101,1	93,7–96,1			
Пропан-1-ол	0,4–0,9	0,1–0,7	0,8–4,7	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	0,7–1,8	0,3–0,8	6,5–7,6	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5	100,6–101,9	100,3–100,9	93,9–96,5			
2-Метилпропан-1-ол	0,3–1,0	0,2–0,8	0,7–4,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	0,7–1,7	0,3–0,9	6,0–7,6	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9	99,6–102,2	99,5–101,2	93,6–95,9			
Бутан-1-ол	0,5–1,0	0,1–0,9	1,0–4,8	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–0,9	6,6–7,7	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8	99,8–101,7	99,7–100,7	93,8–95,8			
2-Метилбутан-1-ол	0,5–1,0	0,2–0,7	0,1–4,2	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	0,7–2,0	0,5–1,3	6,5–7,6	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0	100,4–101,7	99,8–100,7	93,5–96,0			
3-Метилбутан-1-ол	0,5–1,2	0,1–0,7	0,1–4,2	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	0,7–1,7	0,5–1,3	6,6–7,7	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9	100,1–101,6	99,8–100,6	93,4–95,9			

Результаты анализа образцов алкогольной продукции по трем методам

Table 4

The results of the analysis of alcohol products by three methods

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Бренди			Граппа			Кальвадос			Сливовица			Ром					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	76,5	76,0	69,9	181	180	141	90,1	90,4	68,6	114	114	116	114	114	116	45,1	45,4	93,7
Этилацетат	392	390	366	289	288	225	583	585	442	907	907	933	912	912	933	145	146	302
Ацеталь	69,6	69,2	61,2	10,2	10,1	7,98	91,5	91,8	70,0	96,6	96,6	99,7	97,1	97,1	99,7	3,0	3,03	6,30
Метанол	299	298	275	414	412	328	910	913	702	10 546	10 546	10 884	10 603	10 603	10 884	22,2	22,3	46,6
Бутан-2-ол	0	0	0	20,2	20,1	15,9	58,5	58,7	45,0	165	165	169	166	166	169	1,88	1,90	3,92
Пропан-1-ол	272	270	250	219	218	172	312	313	239	4007	4007	4072	4029	4029	4072	175	176	364
2-Метилпропан-1-ол	1003	997	928	347	344	273	513	515	394	441	441	450	443	443	450	212	214	441
Бутан-1-ол	3,31	3,29	2,86	5,65	5,61	4,39	150	150	114	39,5	39,5	40,2	39,7	39,7	40,2	2,33	2,35	4,85
2-Метилбутан-1-ол	686	682	625	347	345	268	569	571	429	363	363	369	365	365	369	160	161	331
3-Метилбутан-1-ол	2841	2825	2572	1174	1167	908	2088	2095	1575	1239	1239	1258	1245	1245	1258	491	495	1015

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Спиртной напиток из зернового сырья			Цикудия			Текила			Виски			Бурбон					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	33,8	34,2	32,3	243	245	224	25,2	25,3	21,6	86,8	86,8	86,1	86,0	86,0	86,1	70,4	70,8	64,3
Этилацетат	83,3	84,4	82,6	266	268	247	126	127	109	589	589	582	584	584	582	645	649	587
Ацеталь	10,5	10,6	10,8	113	114	105	9,55	9,58	8,27	74,9	74,9	74,7	74,2	74,2	74,7	79,8	80,3	73,3
Метанол	109	110	109	755	761	705	1456	1460	1260	132	132	132	130	130	132	88,4	88,9	81,9
Пропан-1-ол	303	307	297	284	287	261	1,39	1,39	1,19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-Метилпропан-1-ол	744	754	734	235	237	217	339	341	289	297	297	297	295	295	297	224	226	206
Бутан-1-ол	7,05	7,14	6,26	19,5	19,6	17,9	498	500	426	1519	1519	1520	1506	1506	1520	641	645	591
2-Метилбутан-1-ол	936	948	907	401	404	368	9,13	9,15	7,79	5,78	5,78	5,72	5,73	5,73	5,72	8,56	8,61	7,80
3-Метилбутан-1-ол	2681	2717	2596	1358	1369	1247	463	464	394	1266	1266	1244	1255	1255	1244	1212	1219	1098

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Джин			Настойка горькая			Байцзю			Наливка			Настойка сладкая					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	1,70	1,72	1,10	36,6	36,8	23,2	63,9	64,3	55,9	40,7	41,0	13,8	9,69	9,74	3,05			
Этилацетат	0	0	0	13,5	13,5	8,62	107,2	107,9	93,9	74,4	75,1	25,2	266	267	83,6			
Ацеталь	0	0	0	1,41	1,41	0,895	98,5	99,1	86,2	6,73	6,78	2,28	8,75	8,80	2,76			
Метанол	4,16	4,19	2,73	19,5	19,6	12,5	116	116	101	168	169	57,0	9,77	9,82	3,08			
Бутан-2-ол	1,54	1,55	1,00	0	0	0	63,9	64,3	56,0	0	0	0	0	0	0			
Пропан-1-ол	0	0	0	2,50	2,51	1,59	896	901	784	3,22	3,25	1,08	0	0	0			
2-Метилпропан-1-ол	0	0	0	0,988	0,992	0,632	365	368	320	3,64	3,68	1,22	0	0	0			
Бутан-1-ол	0	0	0	0	0	0	13,2	13,3	11,6	0	0	0	0	0	0			
2-Метилбутан-1-ол	0	0	0	1,29	1,30	0,810	220	221	193	0	0	0	0	0	0			
3-Метилбутан-1-ол	0	0	0	4,61	4,63	2,93	776	781	680	3,45	3,48	1,15	0	0	0			

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Эмульсионный ликер			Вермут			Саке			Слабоалкогольный напиток			Самбука					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	7,73	7,92	4,75	30,5	30,6	18,6	29,0	28,6	16,8	16,5	16,4	5,74	4,20	4,24	1,60			
Этилацетат	0	0	0	0	0	0	47,0	46,5	27,5	55,9	55,6	19,5	0	0	0			
Ацеталь	0	0	0	0	0	0	8,62	8,52	5,05	6,14	6,11	2,15	0	0	0			
Метанол	9,43	9,66	6,78	17,5	17,6	10,8	18,2	18,1	10,7	25,3	25,1	8,87	2,32	2,34	0,90			
Пропан-1-ол	2,49	2,55	1,71	5,94	5,98	3,61	486	481	282	69,3	68,9	24,0	2,44	2,46	0,93			
2-Метилпропан-1-ол	14,7	15,1	10,3	0	0	0	154	152	89,6	122	122	42,5	0	0	0			
Бутан-1-ол	0	0	0	0	0	0	14,6	14,5	8,52	0	0	0	0	0	0			
2-Метилбутан-1-ол	7,04	7,22	5,56	0	0	0	148	146	85,6	173	172	59,6	0	0	0			
3-Метилбутан-1-ол	96,7	99,2	67,8	0	0	0	564	558	326	507	504	175	0	0	0			

Компонент	Концентрация в образце, рассчитанная по соответствующему методу, мг/л безводного спирта																	
	Водка			Напиток спиртной крепкий <70°>			Ликер крепкий			Ликер десертный (лимон)			Ликер десертный (вишня)					
	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES	T-IS	M-IS	ES
Ацетальдегид	0,531	0,523	0,581	0,497	0,495	0,781	1,16	1,17	0,79	25,1	25,3	8,94	31,5	31,2	10,2			
Этилацетат	0	0	0	25,2	25,1	39,9	0	0	0	0	0	0	31,8	31,5	10,2			
Ацеталь	0	0	0	4,33	4,32	6,90	0	0	0	0	0	0	5,02	4,97	1,62			
Метанол	21,8	21,5	25,4	6,05	6,03	9,6	20,3	20,6	14,5	29,1	29,4	10,4	127	126	41			

Заключение

Сравнение методов анализа алкогольной продукции показало, что модифицированный метод внутреннего стандарта упрощает процедуру и сокращает время выполнения анализа, а также обладает лучшими метрологическими характеристиками за счет исключения ряда источников неопределенности (потери при дистилляции, неопределенности результатов пикнометрического анализа и неопределенности взвешивания при внесении вещества внутреннего стандарта) результатов анализа, таких как погрешность дозирования стандартного образца и пробы (в случае с методом внешнего стандарта), а также погрешность определения крепости анализируемого образца (в обоих официально рекомендуемых методах). Кроме того, использование предлагаемого метода снимает ограничение на минимальный объем анализируемой пробы. Как следствие, разработка соответствующих технических нормативных правовых актов в целях внедрения данного метода в рутинную практику испытательных лабораторий представляет несомненный практический интерес. Важно отметить, что валидацию предложенного метода можно провести на основании уже имеющихся экспериментальных данных лабораторий, выполняющих официальные испытания алкогольной продукции.

Разработанный метод обеспечивает высокую достоверность получаемых данных, характеризуется меньшими финансовыми, временными и трудовыми затратами по сравнению с действующими техническими нормативными правовыми актами ЕАЭС, Китая, Индии, ЕС, США, Великобритании, Мексики. Эти факты обуславливают актуальность его стандартизации в качестве референсного на межгосударственном и международном уровнях.

Проекты повышения эффективности национальных стандартов Китая¹⁰, Индии¹¹, Мексики¹², а также Регламента ЕС, основанные на использовании в качестве внутреннего стандарта этанола, всегда присутствующего в тестируемых алкогольных напитках, размещены в свободном доступе в интернете¹³.

Библиографические ссылки

1. Kelly J, Chapman S, Brereton P, Bertrand A, Guillou C, Wittkowski R. Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 1999;82(6):1375–1388. DOI: 10.1093/jaoac/82.6.1375.
2. Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Confirmatory method for the determination of volatile congeners and methanol in Turkish Raki according to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: single-laboratory validation. *Journal of AOAC International*. 2011;94(2):611–617. DOI: 10.1093/jaoac/94.2.611.
3. Paolini M, Tonidandel L, Larcher R. Development, validation and application of a fast GC-FID method for the analysis of volatile compounds in spirit drinks and wine. *Food Control*. 2022;136:108873. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108873.
4. Šorgić S, Sredović Ignjatović I, Antić M, Šaćirović S, Pezo L, Čejčić V, et al. Monitoring of the wines' quality by gas chromatography: HSS-GC/FID method development, validation, verification, for analysis of volatile compounds. *Fermentation*. 2022;8(2):38. DOI: 10.3390/fermentation8020038.
5. Pierce WM, Clark AO, Hurst HE. Determination of ethyl carbamate in distilled alcoholic beverages by gas chromatography with flame ionization or mass spectrometric detection. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1988;71(4):781–784. DOI: 10.1093/jaoac/71.4.781.
6. Andersen JET. The standard addition method revisited. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017;89:21–33. DOI: 10.1016/j.trac.2016.12.013.
7. Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN. Single-laboratory validation of a gas chromatographic method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks: need for an improved interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(2):669–672. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0258.
8. Charapitsa S, Sytova S, Kavalenka A, Sobolenko L, Shauchenka Y, Kostyuk N, et al. The method for direct gas chromatographic determination of acetaldehyde, methanol, and other volatiles using ethanol as a reference substance: application for a wide range of alcoholic beverages. *Food Analytical Methods*. 2021;14(10):2088–2100. DOI: 10.1007/s12161-021-02047-8.
9. Алесковский ВБ. *Физико-химические методы анализа*. Ленинград: Химия; 1988. 373 с.
10. Максимова МИ. *Таблицы для определения объема и содержания этилового спирта в водно-спиртовых растворах*. Москва: ИПК «Издательство стандартов»; 1999. 144 с.
11. Thompson M, Ellison SLR, Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*. 2002;74(5):835–855. DOI: 10.1351/pac200274050835.
12. International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. *Validation of analytical procedures: text and methodology. Q2 (R1)*. [S. l.]: ICH; 2005. 22 p.
13. AOAC International. *AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals*. Arlington: Association of Official Analytical Chemists; 2002. 38 p.

¹⁰GB/T 15038-2006. Analytical methods of wine and fruit wine. Introd. 11.12.2006. Beijing : China Res. Inst. Food and Fermentation Ind., 2003. 82 p. ; GB/T 11858-2008. Vodka. Introd. 01.06.2009. Beijing : China Res. Inst. Food and Fermentation Ind., 2008. 21 p.

¹¹IS 3752-2005. Alcoholic drinks – methods of test. Introd. 01.07.2005. Delhi : Bureau of Indian Standards, 2008. 19 p.

¹²NMX-V-005-NORMEX-2013. Bebidas alcoholicas-determinacion de aldehidos, esterres, metanol y alcoholes superiores-metodos de ensayo (prueba). Introd. 24.03.2014. Mexico : Normex, 2014. 43 p.

¹³Предложения по совершенствованию существующих методов ГХ-ПИД для определения метанола и летучих соединений в алкогольных напитках [Электронный ресурс]. 2022. URL: <https://elab.bsu.by/elib/?i=11> (дата обращения: 24.11.2022).

14. Magnusson B, Örnemark U, editors. *Eurachem guide: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics*. 2nd edition. [S. l.]: Eurachem; 2014. 70 p.
15. Смагунова АН, Карпукова ОМ. *Статистические методы в аналитической химии*. 2-е издание. Москва: Юрайт; 2022. 364 с.

References

- Kelly J, Chapman S, Brereton P, Bertrand A, Guillou C, Wittkowski R. Gas chromatographic determination of volatile congeners in spirit drinks: interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 1999;82(6):1375–1388. DOI: 10.1093/jaoac/82.6.1375.
- Yilmaztekin M, Cabaroglu T. Confirmatory method for the determination of volatile congeners and methanol in Turkish Raki according to European Union Regulation (EEC) No. 2000R2870: single-laboratory validation. *Journal of AOAC International*. 2011;94(2):611–617. DOI: 10.1093/jaoac/94.2.611.
- Paolini M, Tonidandel L, Larcher R. Development, validation and application of a fast GC-FID method for the analysis of volatile compounds in spirit drinks and wine. *Food Control*. 2022;136:108873. DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.108873.
- Šorgić S, Sredović Ignjatović I, Antić M, Šaćirović S, Pezo L, Čejčić V, et al. Monitoring of the wines' quality by gas chromatography: HSS-GC/FID method development, validation, verification, for analysis of volatile compounds. *Fermentation*. 2022;8(2):38. DOI: 10.3390/fermentation8020038.
- Pierce WM, Clark AO, Hurst HE. Determination of ethyl carbamate in distilled alcoholic beverages by gas chromatography with flame ionization or mass spectrometric detection. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1988;71(4):781–784. DOI: 10.1093/jaoac/71.4.781.
- Andersen JET. The standard addition method revisited. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2017;89:21–33. DOI: 10.1016/j.trac.2016.12.013.
- Charapitsa SV, Sytova SN, Korban AL, Sobolenko LN. Single-laboratory validation of a gas chromatographic method of direct determination of volatile compounds in spirit drinks: need for an improved interlaboratory study. *Journal of AOAC International*. 2019;102(2):669–672. DOI: 10.5740/jaoacint.18-0258.
- Charapitsa S, Sytova S, Kavalenka A, Sobolenko L, Shauchenka Y, Kostyuk N, et al. The method for direct gas chromatographic determination of acetaldehyde, methanol, and other volatiles using ethanol as a reference substance: application for a wide range of alcoholic beverages. *Food Analytical Methods*. 2021;14(10):2088–2100. DOI: 10.1007/s12161-021-02047-8.
- Aleskovskii VB. *Fiziko-khimicheskie metody analiza* [Physical and chemical methods of analysis]. Leningrad: Khimiya; 1988. 373 p. Russian.
- Maksimova MI. *Tablitsy dlya opredeleniya ob'ema i sodержaniya etilovogo spirta v vodno-spiritovykh rastvorakh* [Tables for determining the volume and content of ethyl alcohol in water-alcohol solutions]. Moscow: IPK «Izdatel'stvo standartov»; 1999. 144 p. Russian.
- Thompson M, Ellison SLR, Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure and Applied Chemistry*. 2002;74(5):835–855. DOI: 10.1351/pac200274050835.
- International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. *Validation of analytical procedures: text and methodology. Q2 (R1)*. [S. l.]: ICH; 2005. 22 p.
- AOAC International. *AOAC guidelines for single laboratory validation of chemical methods for dietary supplements and botanicals*. Arlington: Association of Official Analytical Chemists; 2002. 38 p.
- Magnusson B, Örnemark U, editors. *Eurachem guide: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics*. 2nd edition. [S. l.]: Eurachem; 2014. 70 p.
- Smagunova AN, Karpukova OM. *Statisticheskie metody v analiticheskoi khimii* [Statistical methods in analytical chemistry]. 2nd edition. Moscow: Yurait; 2022. 364 p. Russian.

Получена 09.11.2022 / исправлена 14.12.2022 / принята 22.12.2022.
Received 09.11.2022 / revised 14.12.2022 / accepted 22.12.2022.

СОДЕРЖАНИЕ

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

<i>Богданова В. В., Кобец О. И., Бурая О. Н.</i> Механизм огнезадерживающего действия азот- и фосфорсодержащих антипиренов в полимерах различных классов	3
<i>Григорьев Ю. В., Садовский И. А., Чен Бовен, Григорьева И. М., Ивашкевич О. А.</i> Синтез и свойства карбазолил- и фенотиазинил-бис-тетразолов	20
<i>Боковец А. С., Рагойша Г. А., Анискевич Е. Н., Стрельцов Е. А.</i> Сверхрешетки Bi_5Te_3 как катодный материал водного цинк-ионного аккумулятора	28
<i>Семёнов А. В., Егоров В. В.</i> H^+ -селективный электрод для определения значений pH ниже нуля	37
<i>Григорьев Ю. В., Григорьев Е. Ю., Ивашкевич Л. С., Ивашкевич О. А.</i> Триэтилортобензоат в реакциях с первичными аминами и азидом натрия	50
<i>Лещёв С. М., Походня Ю. Г., Агабалаев А. А., Шагойко П. Г., Заяц М. Ф.</i> Разработка методики определения аманициновых и фаллоидиновых токсинов в грибах рода <i>Amanita</i> и в моче человека	58
<i>Соболенко Л. Н., Черепица С. В., Сытова С. Н., Коваленко А. Н., Юшкевич Д. В., Заяц М. Ф., Егоров В. В., Лещёв С. М., Мельситова И. В.</i> Экспериментальное исследование эффективности газохроматографических методов определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции	68

CONTENTS

ORIGINAL PAPERS

<i>Bogdanova V. V., Kobets O. I., Buraya O. N.</i> The mechanism of the nitrogen- and phosphorus-containing fire retardants action in polymers of various classes.....	3
<i>Grigoriev Y. V., Sadovsky I. A., Chen Bowen, Grigorieva I. M., Ivashkevich O. A.</i> Synthesis and properties of carbazolyl- and phenothiazinyl-bis-tetrazoles	20
<i>Bakavets A. S., Ragoisha G. A., Aniskevich Y. M., Streltsov E. A.</i> Bi ₅ Te ₃ superlattices as a cathode material for aqueous zinc-ion battery.....	28
<i>Siamionau A. V., Egorov V. V.</i> H ⁺ -selective electrode for the determination of subzero pH values	37
<i>Grigoriev Y. V., Grigoriev E. Y., Ivashkevich L. S., Ivashkevich O. A.</i> Triethyl orthobenzoate in reactions with primary amines and sodium azide	50
<i>Leschev S. M., Pakhadnia Y. G., Ahabalayeu A. A., Shahoika P. G., Zayats M. F.</i> Development of a method for the determination of amanitin and phalloidin toxins in <i>Amanita</i> fungi and in human urine	58
<i>Sabalenka L. N., Charapitsa S. V., Sytova S. N., Kavalenka A. N., Yushkevitch D. V., Zajats M. F., Egorov V. V., Leschev S. M., Melsitava I. V.</i> Experimental study of the efficiency of gas chromatographic methods for determination of volatile compounds in alcohol products	68

Журнал включен Высшей аттестационной комиссией Республики Беларусь в Перечень научных изданий для опубликования результатов диссертационных исследований по химическим наукам.

Журнал включен в библиографическую базу данных научных публикаций «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ).

**Журнал Белорусского
государственного университета. Химия.
№ 1. 2023**

Учредитель:
Белорусский государственный университет

Юридический адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Почтовый адрес: пр. Независимости, 4,
220030, г. Минск.

Тел. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jchem@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Журнал Белорусского государственного университета. Химия» издается с января 1969 г. До 2017 г. выходил под названием «Вестник БГУ. Серия 2, Химия. Биология. География» (ISSN 2308-9164).

Редакторы *М. А. Подголина, О. А. Семенец*
Технический редактор *Д. Ф. Когут*
Корректор *Л. А. Меркуль*

Подписано в печать 28.02.2023.

Тираж 85 экз. Заказ 82.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского
государственного университета».
ЛП № 02330/117 от 14.04.2014.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, г. Минск.

© БГУ, 2023

**Journal
of the Belarusian State University. Chemistry.
No. 1. 2023**

Founder:
Belarusian State University

Registered address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Correspondence address: 4 Niezaliežnasci Ave.,
Minsk 220030.

Tel. (017) 259-70-74, (017) 259-70-75.

E-mail: jchem@bsu.by

URL: <https://journals.bsu.by/index.php/chemistry>

«Journal of the Belarusian State University. Chemistry» published since January, 1969. Until 2017 named «Vestnik BGU. Seriya 2, Khimiya. Biologiya. Geografiya» (ISSN 2308-9164).

Editors *M. A. Podgolina, O. A. Semenets*
Technical editor *D. F. Kogut*
Proofreader *L. A. Merkul'*

Signed print 28.02.2023.

Edition 85 copies. Order number 82.

Republic Unitary Enterprise
«Publishing Center of the Belarusian State University».
License for publishing No. 02330/117, 14 April, 2014.
6 Cyrvonaarmiejskaja Str., Minsk 220030.

© BSU, 2023